

Cálculo teórico de propiedades físicas en complejos moleculares de interés químico.

Marina Sánchez.

Tesis doctoral dirigida por: Dr. Gerardo Delgado Barrio (CSIC),
Dr. Ibon Alkorta (CSIC).

Septiembre de 2010.

Índice general

1. Introducción	7
2. Fundamentos teóricos	15
2.1. Parámetros de RMN a partir del Hamiltoniano de espín: constante de apantallamiento nuclear y constante de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín.	15
2.2. Tensores relativos al poder de rotación óptica; contribuciones atómicas.	31
2.3. Acerca de las funciones de base.	36
3. Aspectos de cálculo	39
3.1. Abreviaturas estandarizadas.	39
3.2. Hidrocarburos fluorados.	40
3.3. Complejos lineales $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$, $n=1-6$	44
3.4. Complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ lineales y cíclicos.	45
3.5. Metilhidroperóxido.	46
4. Resultados	49
4.1. Hidrocarburos fluorados: acoplamiento nuclear indirecto flúor-flúor; bases localmente densas; implicaciones físicas.	49
4.1.1. Constantes de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín $^3J_{19F-19F}$	49
4.1.1.1. difluoroetano	49
4.1.1.2. <i>trans</i> -1,2-difluoroetano y <i>trans</i> -1,2-difluoropropeno	51
4.1.1.3. <i>cis</i> -1,2-difluoroetano y <i>cis</i> -1,2-difluoropropeno	55
4.1.1.4. <i>app</i> -1,2-difluoroetano y <i>app</i> -1,2-difluoropropano	58
4.1.1.5. <i>spp</i> -1,2-difluoroetano y <i>spp</i> -1,2-difluoropropano	61
4.1.2. Implicaciones físicas.	65

4.2. Complejos lineales $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$, $n=1-6$: energías de interacción; aspectos geométricos; acoplamientos nucleares espín-espín intra- e inter-moleculares; efectos cooperativos.	67
4.2.1. Energías de interacción.	67
4.2.2. Aspectos geométricos.	69
4.2.3. Acoplamientos nucleares espín-espín intramoleculares. . . .	69
4.2.3.1. Acoplamientos a un enlace.	74
4.2.3.2. Acoplamientos a dos enlaces.	77
4.2.4. Acoplamientos nucleares espín-espín intermoleculares. . . .	78
4.2.5. Origen electrónico de los efectos cooperativos en acoplamientos J intramoleculares.	83
4.3. Complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ neutros y cargados: aspectos energéticos y geométricos de los sistemas neutros lineales y cíclicos; estados de transición de los complejos cíclicos; protonación / deprotonación de los complejos lineales; análisis general de la geometría y densidad electrónica.	85
4.3.1. Sistemas neutros lineales y cíclicos.	85
4.3.1.1. Energías de interacción.	85
4.3.1.2. Energías de interacción por enlace de hidrógeno. . .	88
4.3.1.3. Energías relativas.	89
4.3.1.4. Aspectos geométricos.	91
4.3.1.5. Momentos dipolares.	92
4.3.2. Estados de transición correspondientes a la transformación de los complejos cíclicos.	92
4.3.3. Acidez y basicidad de los complejos neutros.	95
4.3.4. Análisis general de la geometría y densidad electrónica. . .	98
4.4. Metilhidroperóxido: poder de rotación óptica (ORP); contribuciones atómicas.	102
4.4.1. Poder de rotación óptica (ORP).	102
4.4.2. Contribuciones atómicas al poder de rotación óptica. . . .	103
4.4.2.1. Contribución del átomo de oxígeno O_1	110
4.4.2.2. Contribución del átomo de oxígeno O_2	110
4.4.2.3. Contribución del átomo de carbono C_1	110
4.4.2.4. Contribución del átomo de hidrógeno H_1	111
4.4.2.5. Contribución de los átomos de hidrógeno (H_2 , H_3 , H_4).	111

5. Conclusiones	113
5.1. Acoplamiento nuclear indirecto flúor-flúor y bases localmente densas en hidrocarburos fluorados.	113
5.2. Efectos cooperativos sobre energías y acoplamientos magnéticos nucleares en complejos lineales $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$, $n=1-6$	115
5.3. Estados de energía mínima y de transición de complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ lineales y cíclicos.	116
5.4. Poder de rotación óptica (ORP) y sus contribuciones atómicas en metilhidroperóxido.	117
6. Bibliografía	119
7. Apéndice	133

Capítulo 1

Introducción

Dado en nuestros días el carácter interdisciplinar de las ciencias, resulta frecuente el trabajo conjunto entre ellas, particularmente entre la física y la química. También la ciencia médica utiliza como recurso para el diagnóstico algunas propiedades físicas traducidas en imágenes o espectros. Así, el tratamiento de imágenes y la espectroscopía pueden resultar enriquecidos con el cálculo teórico de las propiedades físicas en las que se basan. Apunta esta tesis a la obtención, via cálculo teórico, de resultados numéricos para propiedades físicas específicas en complejos moleculares de interés químico.

La diversidad de estas propiedades físicas que pueden resultar de interés químico hace que no exista un único recurso (ya se han mencionado dos ejemplos: tratamiento de imágenes y espectroscopía) que las traduzca a formato legible para los estudios requeridos. Análogamente, la diversidad o complejidad en las ecuaciones que describen matemáticamente dichas propiedades hace que no exista un único método de cálculo apropiado para obtener resultados fiables de todas ellas. Por ello se utilizan diferentes métodos de cálculo implementados en programas computacionales que apuntan al cálculo teórico de un grupo específico de propiedades físicas.

En esta tesis se han tomado propiedades físicas y métodos de cálculo implementados en diferentes programas computacionales, los que se especifican oportunamente.

Los parámetros de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento magnético nuclear indirecto espín-espín J , son herramientas útiles en el análisis de estructuras químicas. La espectroscopía de RMN ha aportado, como ejemplo, un importante progreso en la determinación de las estructuras tridimensionales de proteínas y ácidos nucleicos en solución [1]. Las constantes de acoplamiento espín-espín contribuyen

a la determinación de ángulos de torsión. Las predicciones teóricas de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento pueden aportar la aproximación necesaria al mecanismo físico en estudio.

Cuando sobre un sistema molecular actúa una perturbación, como un campo electromagnético externo o un momento eléctrico o magnético nuclear, la respuesta del sistema se evidencia en sus propiedades físicas. Exitosamente se han aplicado métodos *ab initio* al cálculo de propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas asociadas a respuestas de un sistema molecular ante determinadas perturbaciones.

Las propiedades moleculares que dan origen a la espectroscopía de RMN (constantes de apantallamiento magnético nuclear y constantes de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín) fueron analizadas por Ramsey en términos de teoría de perturbaciones, y en los últimos tiempos se ha avanzado en el cálculo *ab initio* de estas propiedades.

Ya que los cálculos Hartree-Fock de propiedades magnéticas presentan la limitación propia de dicha aproximación, se desarrollaron para tales propiedades cálculos que incluyen correlación electrónica. Los resultados de estos cálculos *ab initio* tienen en cuenta los significativos efectos de la correlación electrónica sobre las propiedades magnéticas. Además, a diferencia de los métodos semiempíricos, la calidad de los cálculos *ab initio* puede controlarse mediante el nivel particular de teoría elegido. Esta aproximación sistemática al cálculo de propiedades moleculares se ha aplicado últimamente al estudio de los parámetros espectroscópicos de RMN.

Debido a que los cálculos de constantes de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín son computacionalmente muy costosos, es necesario plantear estrategias que conduzcan a resultados precisos [2-21], como la selección de un óptimo conjunto de funciones Gaussianas de base que conduzca a la obtención de resultados convergentes con un costo computacional razonable. Ha sido de interés la búsqueda de conjuntos de funciones de base optimizados que permitieran una reproducción cuantitativa de resultados experimentales [22-26]. Como los conjuntos de funciones de base optimizados aún resultaban computacionalmente grandes para el cálculo en moléculas pequeñas, se propuso la idea de usar bases localmente densas (*locally dense basis sets*, LDBSs) [27, 28] también en el cálculo de acoplamientos espín-espín [29-38]. Con la aplicación de bases localmente densas se consigue en primer lugar una reducción del costo computacional sin pérdida significativa en la precisión, en segundo lugar la posibilidad de aumentar el nivel de aproximación, principalmente en correlación electrónica, y en tercer lugar obtener información acerca de la forma en que se transmiten los acoplamientos en la molécula.

En la primera parte de los cálculos presentados en esta tesis se ha estudiado la aplicación de LDBSs en el cálculo de constantes de acoplamiento flúor-flúor, $^3J_{F-F}$, en hidrocarburos saturados y no saturados: difluoroetano (1), *trans*-1,2-difluoroetano (2), *trans*-1,2-difluoropropeno (3), *cis*-1,2-difluoroetano (4), *cis*-1,2-difluoropropeno (5), *antiperiplanar*-1,2-difluoroetano (6), *antiperiplanar*-1,2-difluoropropano (7), *synperiplanar*-1,2-difluoroetano (8) y *synperiplanar*-1,2-difluoropropano (9)¹. El estudio se ha enfocado en dos propósitos principales:

(a) analizar la sensibilidad del acoplamiento respecto del conjunto de funciones de base empleado;

(b) diseñar LDBSs optimizados para el cálculo de constantes de acoplamiento F-F, que maximicen la relación entre precisión de los resultados y tamaño del conjunto de funciones de base.

Los complejos orgánicos fluorados han sido objeto de atención debido a su importante actividad biológica y también a la posibilidad de incorporarlos a computadoras cuánticas [39]. El flúor se ha incorporado en las proteínas [40, 41, 42, 43] y pequeñas moléculas bioactivas [44-47] como sondas para agregación, estructura microambiental e interacciones localizadas. Ciertas clases de medicamentos contienen átomos de flúor, lo que podría permitir el monitoreo de su transporte a través del cuerpo humano mediante técnicas de tratamiento de imágenes de resonancia magnética [48].

Se ha empleado para este estudio la aproximación a segundo orden del propagador de polarización (SOPPA) [3, 4, 19, 49-54], de comprobada eficiencia para el cálculo de acoplamientos F-F en 1,2-difluoroetano [30].

◇

El hidrógeno, presente en la mayoría de los complejos biológicos, reviste particular interés para la química cuando se encuentra formando los denominados enlaces de hidrógeno EH (o *HB*).

En la segunda parte de los cálculos presentados en esta tesis se han estudiado en determinadas propiedades físicas los efectos cooperativos provocados por enlaces de hidrógeno.

Los efectos cooperativos o efectos no aditivos en las energías electrónicas de los agregados formados con enlaces de hidrógeno (EH) pueden definirse como diferencia entre la energía total de interacción de un agregado de moléculas y la suma de las interacciones de cada par de moléculas enlazadas. Muchas de las otras propiedades moleculares (como el momento dipolar y las frecuencias de estiramiento de enlace) resultan afectados por efectos cooperativos. En los últimos años se ha realizado considerable cantidad de trabajos dedicados al estudio teóri-

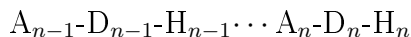
¹*spp* y *app* se usarán para abreviar los prefijos *synperiplanar* y *antiperiplanar*.

co de los efectos cooperativos en sistemas formados por enlaces de hidrógeno o sistemas EH [74-80, 194-197].

A partir de la observación experimental en determinados complejos formados por enlaces de hidrógeno de valores medibles de la constante de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín J [81], se ha abierto la posibilidad de su utilización para el análisis de este tipo de complejos. La gran ventaja del uso de la constante de acoplamiento J para la determinación de estructuras y restricciones conformacionales de complejos químicos reside en su fuerte sensibilidad a los cambios estructurales [82, 83]. Se ha avanzado también en la comprensión de efectos vibracionales sobre parámetros de RMN en complejos ligados por enlaces de hidrógeno [84]. Se ha comprobado la influencia del entorno sobre estas propiedades, que al mismo tiempo proveen información acerca de la estructura del enlace de hidrógeno [85-87].

Para analizar los efectos cooperativos sobre las longitudes de enlace, se han estudiado como complejos modelo cadenas lineales de $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ [88-91]. King *et al.* [88] mostraron que un mecanismo electrónico causa tales efectos en las longitudes de enlace. Experimentalmente, cadenas lineales de cianuro de hidrógeno en helio supercrítico se estudiaron en fase gaseosa mostrando una variación de la frecuencia libre de estiramiento CH con el tamaño de la cadena [92].

Entre los aspectos de interés relativos a los acoplamientos en complejos con enlaces de hidrógeno se encuentra la correlación entre el acoplamiento intramolecular y el intermolecular que implican al mismo núcleo, que en la notación utilizada para este tipo de enlace se representa $^1J(A_n, D_n)$ y $^{2h}J(A_n, D_{n-1})$, donde A y D son respectivamente el aceptor y el donador de hidrógeno. La representación esquemática de tal región del complejo sería:



El trabajo experimental de Juranic *et al.* [93] sugirió que la correlación con pendiente negativa entre el acoplamiento intramolecular y el acoplamiento intermolecular que implican al mismo núcleo, se debe a la competencia entre el enlace intramolecular (DH) y el enlace intermolecular (HA) en $D-H \cdots A$. Una pendiente positiva significa intensificación de los enlaces de hidrógeno o EH, lo que lleva a efectos cooperativos positivos. La competencia entre el EH amídico y el enlace peptídico por la densidad electrónica s del nitrógeno se observa como la pendiente negativa entre el acoplamiento intramolecular $^1J(N, C)$ y el intermolecular $^{2h}J(N, C)$.

Tomando como modelos generales de complejos lineales ligados por enlaces de hidrógeno a las cadenas $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ ($n=1-6$), se estudiaron en el pre-

sente trabajo correlaciones para energías de interacción y para constantes de acoplamiento espín-espín intra e intermoleculares, como también los efectos cooperativos.

Los cambios que la formación de enlaces de hidrógeno produce en los monómeros facilitan en muchos casos la adición de monómeros al complejo inicial, lo que en otras palabras describe los efectos cooperativos. Y este fenómeno influye notablemente en las propiedades de los monómeros y los agregados que ellos forman [124, 125].

Se han descrito agregados lineales y cíclicos de cianuro de hidrógeno (HCN) en fase gaseosa [126, 127, 128]. El menor de los agregados que puede presentar cualquiera de las dos topologías es el trímero. Mayores agregados lineales se han reportado en helio superfluido [92], y en estado sólido adoptan la configuración correspondiente a cadenas lineales infinitas con distancia intermolecular C...N de 3.18 Å [129].

Los agregados (HCN)_n se estudiaron con métodos *ab initio*, encontrándose similar estabilidad para los trímeros lineales y cíclicos [130] (en concordancia con datos experimentales), como también efectos cooperativos en las propiedades estructurales, energéticas y espectroscópicas de los agregados lineales [88, 89].

Entre otros estudios realizados sobre estos complejos, pueden mencionarse: análisis energético a nivel MP2 del efecto cooperativo en agregados lineales [91]; función potencial para el dímero y el trímero de HCN [131]; análisis de energías de EH a nivel DFT y de longitudes de enlace en agregados lineales de HCN y HNC [90]; estudios de agregados protonados de HCN [132, 133].

En el presente trabajo se estudiaron diferencias energéticas y estados de transición de agregados (HCN)_n y (HNC)_n. Se analizaron las características geométricas de los complejos mediante las relaciones Steiner-Limbach. Con la metodología Atoms in Molecules (AIM) se exploraron propiedades de la densidad electrónica en los enlaces. Y se consideró el efecto de protonación y deprotonación en los complejos estudiados.

◇

La capacidad de rotar el plano de luz polarizada se conoce como poder de actividad óptica o de rotación óptica (ORP) de un cristal o solución, y ha sido utilizada como herramienta experimental para medir la pureza enantiomérica de compuestos químicos [149].

Diferentes factores influyen sobre el poder de rotación óptica (ORP). Se ha estudiado, por ejemplo, el efecto de la agregación de la molécula de interés consigo misma [150-152] y con el solvente [153-155].

Ha sido de interés para la química la posibilidad de racionalizar propiedades

moleculares en términos de contribuciones atómicas, con el fin de transferirlas de una molécula a otra.

Pascal introdujo la susceptibilidad magnética atómica específica transferible [156-158]. Se ha intentado resolver también la polarizabilidad eléctrica en contribuciones atómicas [159, 160]. Bader *et al.* [161] introdujeron el concepto de átomos en moléculas (AIM) [162] como dominios espaciales ligados en el espacio, para demostrar la aditividad de polarizabilidades y susceptibilidades de grupo.

La partición de los valores calculados del poder de rotación óptica (ORP) en contribuciones atómicas puede obtenerse a través de dos métodos. El primero [163, 164] describe los cambios de primer orden en el estado fundamental en términos de perturbaciones a los campos eléctrico y magnético utilizando métodos Hartree-Fock (*coupled-perturbed*). El segundo [165] utiliza una transformación canónica del Hamiltoniano para resolver en contribuciones atómicas el ORP promedio de una molécula, aplicando un esquema de partición basado en operadores de mecánica cuántica adecuados para el estudio del poder de rotación óptica. Se ha estudiado con este método el perfil conformacional del ORP en peróxido de hidrógeno [165] e hidrazina [166]. Los algoritmos correspondientes a este último método se han implementado en el grupo de programas computacionales SYSMO [167].

Entre los sistemas más simples que presentan quiralidad a nivel teórico se encuentran los derivados del peróxido de hidrógeno (cuyos enantiómeros no pueden aislarse debido a la estrecha barrera de diferenciación). Se han considerado para la diferenciación dos posibles estructuras de estado de transición. Se trata de dos estructuras planas, con los sustituyentes en posición *cis* o *trans* alrededor del enlace central O-O. La menor barrera corresponde en la mayoría de los casos a la estructura *trans*, aunque dependiendo del sustituyente puede corresponder a la estructura *cis* [151].

Uno de los derivados del peróxido de hidrógeno es el metilhidroperóxido (MHP), que se encuentra entre los principales peróxidos orgánicos presentes en la atmósfera [168-172], y aún en el centro de la galaxia [173], por lo que ha sido objeto de numerosos estudios teóricos [151, 174-177].

En este trabajo se ha estudiado la partición del poder de rotación óptica de la molécula de metilhidroperóxido (MHP) (llamada también hidroperoximetano) en contribuciones atómicas empleando el método aplicado en las referencias [165] y [166]. Se investigó además el comportamiento del ORP total y sus contribuciones atómicas bajo un cambio de la estructura molecular consistente en una rotación alrededor del enlace entre los dos átomos de oxígeno, porque alrededor de este eje la molécula presenta quiralidad. Las contribuciones atómicas se evaluaron para cada configuración geométrica.

Como el poder rotatorio es una propiedad dependiente de la frecuencia, se estudió también el comportamiento de las contribuciones atómicas para diferentes frecuencias de la luz incidente sobre la geometría de equilibrio.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Parámetros de RMN a partir del Hamiltoniano de espín: constante de apantallamiento nuclear y constante de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín.

La teoría de Resonancia Magnética Nuclear o RMN propone plantear un Hamiltoniano de espín y a partir de él obtener los niveles de energía y autofunciones.

La energía de una molécula que contiene electrones desapareados y núcleos de espín distinto de cero, y en presencia de un campo externo, puede expresarse con el siguiente Hamiltoniano [198]:

$$H = H_{elec} + H_{CF} + H_{LS} + H_{SS} + H_{Zelec} + H_{HF} + H_{Znuc} + H_{II} + H_Q \quad ,$$

donde los primeros tres términos forman el Hamiltoniano atómico y los últimos constituyen el Hamiltoniano de espín.

El operador electrónico H_{elec} es la suma de la energía cinética de cada electrón, la energía potencial de cada electrón relativa a los núcleos, y las energías de repulsión interelectrónicas:

$$H_{elec} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,N} \frac{z_N e^2}{r_{Ni}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad ,$$

donde el subíndice N se refiere a los núcleos, mientras i,j se refieren a los electrones.

El término de campo cristalino H_{CF} desplaza y divide la energía electrónica,

y proviene de las cargas electrostáticas de los iones en compuestos iónicos y de los enlaces químicos en compuestos covalentes. Puede simplificarse como un efecto Stark resultante de un potencial eléctrico del tipo

$$V = \sum_{i,j} \frac{Q_j}{r_{i,j}} \quad ,$$

donde la suma se realiza sobre las cargas iónicas Q_j y los electrones i . Este potencial está dado en la aproximación de carga puntual, y usualmente se toman en cuenta sólo los vecinos más próximos. Un potencial más realista contendría integrales sobre las distribuciones de carga.

La interacción espín-órbita para un átomo puede escribirse

$$H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad ,$$

donde λ es la constante que representa la interacción espín-órbita, \mathbf{L} es el momento angular orbital y \mathbf{S} el momento angular de espín.

La interacción espín-espín tiene la forma

$$H_{SS} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad ,$$

donde D y E son coeficientes que relacionan el espín electrónico y sus componentes cartesianas, y en caso de simetría axial se reduce a un término.

Los términos de Zeeman constituyen las interacciones principales en resonancia de espín de electrones y en resonancia magnética nuclear.

Siendo \mathbf{H} el campo externo, el término electrónico Zeeman se expresa:

$$H_{Zelec} = \beta \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$$

y el término nuclear Zeeman:

$$H_{Znuc} = - \sum_I g_{NI} \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}_I$$

La interacción hiperfina incluye al tensor \mathbf{A} de constantes hiperfinas de acoplamiento

$$H_{HF} = \mathbf{S} \cdot \sum_I \mathbf{A}_I \cdot \mathbf{I}_I$$

y la interacción nuclear espín-espín incluye al tensor \mathbf{J} de constantes de acoplamiento espín-espín

$$H_{II} = \sum_{I>J} \mathbf{I}_I \cdot \mathbf{J}_{IJ} \cdot \mathbf{I}_J$$

Ambas expresiones son similares en su forma, aunque las constantes hiperfinas de acoplamiento \mathbf{A}_I son frecuentemente anisotrópicas mientras las constantes de acoplamiento espín-espín \mathbf{J}_{IJ} resultan isotrópicas en la mayoría de los estudios de RMN.

Estas dos últimas contribuciones, H_{HF} y H_{II} , son responsables de la estructura que se observa en el espectro de RMN.

El término de energía cuadrupolar se expresa

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad ,$$

donde Q es el momento cuadrupolar, $\partial^2 V / \partial z^2$ es el gradiente de campo, y η el parámetro de asimetría

$$\eta = \frac{\partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2}{\partial^2 V / \partial z^2}$$

En caso de simetría axial $\eta = 0$ y se simplifica el operador.

Teniendo en cuenta que los términos H_{elec} , H_{CF} , H_{LS} son mucho mayores en energía que los términos de Zeeman, se tratan aparte en los cálculos. Los términos restantes, como ya se ha dicho, forman el Hamiltoniano de espín

$$H_{spin} = H_{SS} + H_{Zelec} + H_{HF} + H_{Znuc} + H_{II} + H_Q \quad ,$$

aunque para cada campo de estudio (es decir, para cada tipo de resonancia: RSE, RMN, cuadrupolar, Mössbauer) se utilizan únicamente dos o tres de estos términos. Así, el Hamiltoniano de RMN parte de la expresión general:

$$H_{RMN} = H_{Znuc} + H_{II}$$

En la espectroscopía de RMN se estudian los autoestados de espín (niveles de energía determinados) de núcleos químicamente enlazados en presencia de un campo magnético externo. Las interacciones de los momentos magnéticos de los núcleos activos con el campo magnético son modificadas por los electrones circundantes de un sistema electrónico de capa cerrada. Aunque estas interacciones son bastante complicadas, los aspectos principales del espectro RMN son considerados satisfactoriamente por la solución de la ecuación energética para un Hamiltoniano efectivo de espín donde no aparecen los electrones y donde los núcleos son representados sólo por sus espines intrínsecos y sus momentos magnéticos asociados.

Tal Hamiltoniano de espín se expresa:

$$H = - \sum_K \gamma_K \hbar \mathbf{B}^T (1 - \boldsymbol{\sigma}_K) \mathbf{I}_K + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \gamma_K \gamma_L \hbar^2 \mathbf{I}_K^T (\mathbf{D}_{KL} + \mathbf{K}_{KL}) \mathbf{I}_L \quad (2.1)$$

donde γ_K son las razones giromagnéticas nucleares e \mathbf{I}_K los operadores de espín nuclear, vinculados con los momentos magnéticos dipolares \mathbf{M}_K mediante la relación

$$\mathbf{M}_K = \gamma_K \hbar \mathbf{I}_K$$

Aunque la expresión usual del Hamiltoniano de espín RMN se refiere a los tensores acoplamiento indirecto espín-espín \mathbf{J}_{KL}

$$\mathbf{J}_{KL} = h \frac{\gamma_K}{2\pi} \frac{\gamma_L}{2\pi} \mathbf{K}_{KL} \quad ,$$

expresar tal Hamiltoniano en función de los tensores de acoplamiento indirecto espín-espín reducido \mathbf{K}_{KL} garantiza independencia de las razones giromagnéticas nucleares, por lo que se refleja más directamente la función de los electrones en el acoplamiento entre núcleos, permitiendo comparar la intensidad de los acoplamientos en diferentes sistemas e isótopos.

Los tensores de apantallamiento magnético nuclear $\boldsymbol{\sigma}_K$ describen los efectos de apantallamiento magnético de los electrones. Las interacciones dipolares \mathbf{D}_{KL} describen los acoplamientos directos de los momentos dipolares magnéticos nucleares. Los tensores acoplamiento nuclear indirecto reducido espín-espín \mathbf{K}_{KL} describen los acoplamientos indirectos de los dipolos nucleares (por medio de los electrones circundantes).

Las soluciones de este Hamiltoniano de espín RMN reproducen los niveles de energía magnética nuclear en un sistema molecular sin referencia a los electrones.

Puede notarse que si faltaran los electrones circundantes desaparecerían las constantes de apantallamiento y las constantes de acoplamiento indirecto espín-espín, con lo que el espectro RMN quedaría determinado por el término nuclear Zeeman $-\mathbf{B}^T \mathbf{M}_K$ y los acoplamientos dipolares directos $\mathbf{M}_K^T \mathbf{D}_{KL} \mathbf{M}_L$.

Un promedio rotacional del Hamiltoniano de espín se toma para moléculas en rápido movimiento rotatorio, con lo que las constantes de acoplamiento directo espín-espín \mathbf{D}_{KL} desaparecen, pero no los acoplamientos indirectos \mathbf{K}_{KL} . Las partes isotrópicas son en este caso responsables de los acoplamientos residuales (experimentalmente observables en alta resolución) entre núcleos RMN-activos. De esta manera, el Hamiltoniano de espín RMN para moléculas que rotan en un

medio isotrópico se expresa:

$$H_{iso} = - \sum_K \gamma_K \hbar (1 - \sigma_K) B I_{Kz} + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \gamma_K \gamma_L \hbar^2 K_{KL} \mathbf{I}_K \cdot \mathbf{I}_L \quad (2.2)$$

donde las constantes de apantallamiento nuclear σ_K y las constantes reducidas de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín K_{KL} se relacionan con los tensores correspondientes $\sigma_K = (1/3)Tr\boldsymbol{\sigma}_K$ y $K_{KL} = (1/3)Tr\mathbf{K}_{KL}$.

Este último Hamiltoniano de espín, H_{iso} , contiene la información necesaria para representar exactamente el espectro RMN de alta resolución, ya que en los apantallamientos σ_K y acoplamientos indirectos espín-espín K_{KL} incluye los efectos del sistema electrónico.

Las constantes de apantallamiento y las de acoplamiento indirecto espín-espín pueden determinarse *ab initio* a partir de la función electrónica de onda del sistema en estudio.

Respecto de las interacciones que generan el espectro de RMN, cabe mencionar que son mucho menores en magnitud que las responsables de los enlaces químicos (siendo estas últimas del orden de la unidad atómica, u.a.). Los momentos dipolares nucleares \mathbf{M}_K son del orden de 10^{-4} u.a.; la inducción magnética disponible en estudios de resonancia ($B=10T$) corresponde a 4.3×10^{-5} u.a.; y los acoplamientos dipolares directos \mathbf{D}_{KL} son del orden de 10^{-4} u.a. Considerando entonces sólo núcleos (sin electrones), el espectro de RMN representa transiciones del orden de 10^{-8} u.a. (con divisiones multiplete del orden de 10^{-13} u.a.). Y los efectos electrónicos asociados son aún más pequeños en magnitud que las interacciones magnéticas nucleares directas ya mencionadas.

Debido a que las perturbaciones en el sistema electrónico provocadas por las transiciones RMN son suficientemente pequeñas, es posible aplicar la teoría de perturbaciones al cálculo de los parámetros de RMN a partir de la función de onda electrónica.

La energía total de un sistema electrónico molecular modificado por una perturbación \mathbf{x} se expresa mediante la expansión

$$E(\mathbf{x}) = E^{(0)} + \mathbf{E}^{(1)}\mathbf{x} + \frac{1}{2}\mathbf{x}^T\mathbf{E}^{(2)}\mathbf{x} + \dots \quad (2.3)$$

donde los coeficientes son característicos de un sistema molecular en un estado cuántico determinado y se conocen como propiedades moleculares. Para perturbaciones estáticas, estas propiedades pueden calcularse como

$$\mathbf{E}^{(1)} = \left. \frac{dE}{d\mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=0} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{E}^{(2)} = \left. \frac{d^2 E}{d\mathbf{x}^2} \right|_{\mathbf{x}=0} \quad (2.5)$$

Si partiendo de la expresión de la energía electrónica en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} y momentos magnéticos nucleares $\mathbf{M} = \{\mathbf{M}_K\}$, se realiza una expansión alrededor de campo magnético y momentos magnéticos nulos

$$\begin{aligned} E(\mathbf{B}, \mathbf{M}) = E_0 + \frac{1}{2} \mathbf{B}^T \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}^2} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} \mathbf{B} + \sum_K \mathbf{B}^T \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B} d\mathbf{M}_K} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} \mathbf{M}_K + \\ + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \mathbf{M}_K^T \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} \mathbf{M}_L \end{aligned} \quad (2.6)$$

los términos de primer orden desaparecen para sistemas de capa cerrada, y aquellos términos mayores que los de segundo orden resultan despreciables debido a la poca intensidad de las perturbaciones, con lo que se consigue una expresión adecuada para una molécula rígida y no rotante (en presencia de un campo magnético externo y núcleos magnéticos).

En cuanto a los términos de segundo orden que conforman la expansión, el tensor

$$\left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}^2} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0},$$

que representa la magnetizabilidad molecular, no contribuye al Hamiltoniano de espín.

Por analogía entre las expresiones 2.1 y 2.6 se obtienen las siguientes relaciones para los tensores apantallamiento nuclear y acoplamiento espín-espín respectivamente:

$$\sigma_K = \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B} d\mathbf{M}_K} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} + \mathbf{1} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{K}_{KL} = \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} - \mathbf{D}_{KL} \quad (2.8)$$

Tal analogía justifica la ausencia de términos de primer orden y superiores al segundo orden en la expresión 2.1 del Hamiltoniano efectivo de espín.

Las constantes de apantallamiento 2.7 y las de acoplamiento indirecto espín-espín 2.8 son propiedades moleculares de segundo orden, es decir, coeficientes de

segundo orden de la expansión 2.3 que en RMN se expresa según la ecuación 2.6.

Para generar *a priori* un espectro de RMN se evalúan primero *ab initio* las constantes de apantallamiento nuclear y las constantes de acoplamiento indirecto espín-espín como derivadas de la energía electrónica respecto de la inducción magnética \mathbf{B} y de los momentos magnéticos nucleares \mathbf{M}_K , y después se resuelve el Hamiltoniano efectivo de espín (cuyas soluciones generan el espectro de RMN).

Existen diferentes técnicas para evaluar los parámetros del Hamiltoniano de espín como derivadas de la energía electrónica, ya sea para estados exactos o para funciones de onda aproximadas.

Las propiedades moleculares de primero y segundo orden se expresan, para estados exactos, según la teoría de perturbaciones independientes del tiempo como

$$\frac{dE(\mathbf{x})}{dx_i} = \left\langle 0 \left| \frac{dH}{dx_i} \right| 0 \right\rangle \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2E(\mathbf{x})}{dx_i dx_j} = \left\langle 0 \left| \frac{d^2H}{dx_i dx_j} \right| 0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle 0 \left| \frac{dH}{dx_i} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \frac{dH}{dx_j} \right| 0 \right\rangle}{E_n - E_0} \quad (2.10)$$

con derivadas tomadas en $\mathbf{x} = 0$ (campo y momentos magnéticos nulos).

Cabe notar que el factor 2 en la suma sobre estados evidencia el uso de serie de Taylor en vez de serie de potencias para la expansión de la energía electrónica.

La primera derivada (ecuación 2.9 para propiedades de primer orden) corresponde al valor esperado del Hamiltoniano de primer orden, y puede obtenerse conociendo el estado de referencia no perturbado $|0\rangle$.

La segunda derivada (ecuación 2.10 para propiedades de segundo orden) contiene un término de valor esperado y una suma sobre estados que representa la contribución de cada estado excitado $|n\rangle$ de energía E_n .

Se identifica al primer término (valor esperado) de las propiedades magnéticas de segundo orden (ecuación 2.10) como parte diamagnética y al segundo término (suma sobre estados) como parte paramagnética.

Es preciso determinar la dependencia del Hamiltoniano electrónico respecto del campo magnético \mathbf{B} y de los momentos magnéticos nucleares \mathbf{M}_K para hallar las expresiones de las constantes de apantallamiento nuclear y de acoplamiento espín-espín.

Los electrones interactúan con el campo magnético externo \mathbf{B} y con los momentos magnéticos nucleares \mathbf{M}_K debido a sus movimientos orbitales y a sus momentos magnéticos permanentes

$$\mathbf{m}_i = -g\mu_B \mathbf{s}_i \quad ,$$

los que considerando al factor electrónico $g=2$ y al magnetón de Bohr $\mu_B = e\hbar/(2m_e) = 1/2$ u.a. pueden expresarse

$$\mathbf{m}_i = -\mathbf{s}_i \quad (2.11)$$

En la posición del electrón i la inducción magnética provocada por el campo externo y los núcleos RMN activos $\mathbf{B}^{tot}(\mathbf{r}_i)$ estará relacionada con el potencial vector $\mathbf{A}^{tot}(\mathbf{r}_i)$ mediante

$$\mathbf{B}^{tot}(\mathbf{r}_i) = \nabla_i \times \mathbf{A}^{tot}(\mathbf{r}_i) \quad (2.12)$$

Cabe mencionar que el potencial vector se describe aquí según el *gauge* de Coulomb, es decir, con divergencia nula ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$).

Tanto el potencial vector como la inducción magnética pueden descomponerse en una contribución del campo magnético externo \mathbf{B} y una contribución de cada momento magnético nuclear \mathbf{M}_K

$$\mathbf{A}^{tot}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i) + \sum_K \mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

$$\mathbf{B}^{tot}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{B} + \sum_K \mathbf{B}_K(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

Cabe mencionar que para cada contribución se cumple una relación entre inducción magnética y potencial vector análoga a la existente entre campo y potencial totales (ecuación 2.12).

El Hamiltoniano electrónico molecular (no relativístico) en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} y momentos magnéticos nucleares \mathbf{M}_K puede escribirse (en unidades atómicas)

$$\begin{aligned} H(\mathbf{B}, \mathbf{M}) = & \frac{1}{2} \sum_i [-i\nabla_i + \mathbf{A}^{tot}(\mathbf{r}_i)]^2 - \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}^{tot}(\mathbf{r}_i) - \sum_{iK} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \sum_K \mathbf{M}_K \cdot \mathbf{B}^{tot}(\mathbf{R}_K) + \sum_{K > L} \mathbf{M}_K^T \mathbf{D}_{KL} \mathbf{M}_L \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde $[-i\nabla_i + \mathbf{A}^{tot}(\mathbf{r}_i)] = \boldsymbol{\pi}_i$ son los operadores de momento cinético.

Puede notarse en los primeros términos del Hamiltoniano que el movimiento orbital del electrón está asociado al potencial vector y el espín electrónico a la inducción magnética.

El potencial vector $\mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i)$ asociado a un campo magnético externo (represen-

tado por el vector inducción magnética \mathbf{B} constante) lleva el subíndice O para indicar que desaparece en el origen del *gauge* (u origen del potencial vector) y puede escribirse

$$\mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}_{iO} \quad (2.16)$$

donde se evidencia que el campo físico \mathbf{B} no depende del origen del *gauge*. Cabe también mencionar que no existe (excepto para átomos) un único origen natural de *gauge* para el potencial vector externo, por lo que la elección del origen del *gauge* incide en la evaluación aproximada de las propiedades asociadas a la aplicación de un campo magnético externo (como las constantes de apantallamiento nuclear). Las propiedades magnéticas moleculares son completamente independientes del origen del *gauge* sólo cuando se calculan a partir de la función de onda exacta.

El potencial vector $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$ asociado al momento dipolar magnético nuclear \mathbf{M}_K puede escribirse

$$\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i) = \alpha^2 \frac{\mathbf{M}_K \times \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^3} \quad (2.17)$$

donde $\alpha \approx 1/137$. A diferencia del potencial vector externo $\mathbf{A}_O(\mathbf{r}_i)$, el potencial vector nuclear $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$ tiene en la posición del núcleo un origen preferencial para el *gauge*. Por esta razón no hay problemas asociados a la elección del origen del *gauge* al calcular perturbaciones provocadas por la introducción de núcleos con momentos magnéticos nucleares no nulos. Cabe notar que el potencial vector nuclear $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$ se ha expresado según el modelo de carga puntual, lo que debería modificarse en caso de asumir una distribución de carga nuclear más elaborada.

Retomando las expresiones 2.13, 2.14, se obtiene mediante ecuación análoga a 2.12 la inducción magnética $\mathbf{B}_K(\mathbf{r}_i)$ asociada al potencial vector nuclear $\mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i)$

$$\mathbf{B}_K(\mathbf{r}_i) = \nabla_i \times \mathbf{A}_K(\mathbf{r}_i) = -\alpha^2 \frac{r_{iK}^2 \mathbf{1} - 3\mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iK}^T}{r_{iK}^5} \mathbf{M}_K + \frac{8\pi\alpha^2}{3} \delta(\mathbf{r}_{iK}) \mathbf{M}_K \quad ,$$

donde el primer término da origen a la interacción dipolo-dipolo entre los electrones y el núcleo, y el último término origina la interacción contacto de Fermi de los electrones con el núcleo.

Reemplazando expresiones en el Hamiltoniano electrónico molecular planteado en la ecuación 2.15, este queda descripto en términos lineales y bilineales de \mathbf{B} y \mathbf{M}_K . Diferenciando entonces la ecuación 2.15 respecto del campo magnético externo \mathbf{B} y de los momentos magnéticos nucleares \mathbf{M}_K (ecuación 2.10)

se obtienen los operadores de perturbación para el cálculo de las constantes de apantallamiento nuclear y de acoplamiento espín-espín (ecuaciones 2.7, 2.8).

Diferenciando el Hamiltoniano de la ecuación 2.15 respecto de la inducción magnética \mathbf{B} (en $\mathbf{B} = 0$ y $\mathbf{M} = 0$) se obtiene

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}} = \frac{1}{2} \sum_i (-i\mathbf{r}_{iO} \times \nabla_i) + \left(-\sum_i \mathbf{m}_i\right)$$

El primer término asocia el campo externo con el movimiento orbital del electrón mediante el operador momento angular orbital $\mathbf{l}_{iO} = -i\mathbf{r}_{iO} \times \nabla_i$. El segundo término asocia el campo externo con el operador momento angular de espín según la ecuación 2.11. Se tiene entonces

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}} = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{l}_{iO} + \sum_i \mathbf{s}_i \quad ,$$

lo que puede reescribirse como

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}} = \mathbf{h}_B^{\text{orb}} + \mathbf{h}_B^{\text{spn}} \quad (2.18)$$

significando que la interacción de primer orden entre los electrones y el campo externo \mathbf{B} depende del momento angular orbital y del momento angular de espín de los electrones. Puede notarse que la contribución de espín lleva doble peso en comparación con la contribución orbital. La interacción de primer orden descripta entre electrones y campo externo se conoce como interacción de Zeeman.

Diferenciando ahora el Hamiltoniano de la ecuación 2.15 respecto de los momentos magnéticos nucleares \mathbf{M}_K (en $\mathbf{B} = 0$ y $\mathbf{M} = 0$) se obtiene

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K} = \alpha^2 \sum_i \frac{\mathbf{l}_{iK}}{r_{iK}^3} + \alpha^2 \sum_i \frac{r_{iK}^2 \mathbf{m}_i - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{iK})\mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^5} - \frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(r_{iK})\mathbf{m}_i$$

Los tres términos indican interacciones diferentes: el primero involucra al movimiento orbital de los electrones y los dos restantes involucran al espín electrónico.

La expresión anterior define tres operadores: espín-órbita paramagnético (PSO)

$$\mathbf{h}_K^{\text{psO}} = \alpha^2 \sum_i \frac{\mathbf{l}_{iK}}{r_{iK}^3} \quad ,$$

espín dipolar (SD)

$$\mathbf{h}_K^{\text{sd}} = \alpha^2 \sum_i \frac{r_{iK}^2 \mathbf{m}_i - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{iK}) \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^5} ,$$

y contacto de Fermi (FC)

$$\mathbf{h}_K^{\text{fc}} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(\mathbf{r}_{iK}) \mathbf{m}_i ,$$

con lo que puede reescribirse

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K} = \mathbf{h}_K^{\text{ps}} + \mathbf{h}_K^{\text{sd}} + \mathbf{h}_K^{\text{fc}} \quad (2.19)$$

El espín-órbita paramagnético (PSO) describe la interacción entre los momentos magnéticos nucleares y el movimiento orbital de los electrones.

El espín dipolar (SD) describe la interacción entre los momentos magnéticos nucleares y el espín del electrón (multiplicado por el momento magnético nuclear, representa la clásica interacción entre dos dipolos magnéticos).

El contacto de Fermi (FC) describe la interacción directa entre la fuente del campo magnético nuclear y el momento dipolar del electrón, y la contribución se produce sólo cuando el electrón está en el núcleo. Esta interacción es, en general, el mecanismo dominante para el acoplamiento entre espines nucleares.

El operador de campo de la ecuación 2.18 aplicado a una función de onda de capa cerrada

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}} |0\rangle = \mathbf{h}_B^{\text{orb}} |0\rangle + \mathbf{h}_B^{\text{spn}} |0\rangle \quad (2.20)$$

produce en su primer término un singlete imaginario

$$\mathbf{h}_B^{\text{orb}} |0\rangle = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{l}_{iO} |0\rangle = \frac{1}{2} \sum_i (-i\mathbf{r}_{iO} \times \nabla_i) |0\rangle \quad (2.21)$$

mientras que el segundo término desaparece

$$\mathbf{h}_B^{\text{spn}} |0\rangle = -\sum_i \mathbf{m}_i |0\rangle = \sum_i \mathbf{s}_i |0\rangle = \mathbf{S} |0\rangle = 0 \quad (2.22)$$

(recordando que para los estados de capa cerrada se cumple que el espín total es igual a cero: $\mathbf{S} |0\rangle = 0$).

El operador de momentos magnéticos nucleares de la ecuación 2.19 aplicado a una función de onda de capa cerrada

$$\frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K} |0\rangle = \mathbf{h}_K^{\text{ps}} |0\rangle + \mathbf{h}_K^{\text{sd}} |0\rangle + \mathbf{h}_K^{\text{fc}} |0\rangle \quad (2.23)$$

produce una combinación de un singlete imaginario

$$\mathbf{h}_K^{\text{ps}} |0\rangle = \alpha^2 \sum_i \frac{\mathbf{l}_{iK}}{r_{iK}^3} |0\rangle = \alpha^2 \sum_i \frac{(-i\mathbf{r}_{iK} \times \nabla_i)}{r_{iK}^3} |0\rangle \quad (2.24)$$

y dos tripletes

$$\mathbf{h}_K^{\text{sd}} |0\rangle = \alpha^2 \sum_i \frac{r_{iK}^2 \mathbf{m}_i - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{iK}) \mathbf{r}_{iK}}{r_{iK}^5} |0\rangle \quad (2.25)$$

$$\mathbf{h}_K^{\text{fc}} |0\rangle = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(\mathbf{r}_{iK}) \mathbf{m}_i |0\rangle \quad (2.26)$$

Debido a la ausencia de singletes reales en las ecuaciones 2.20 y 2.23 desaparecen los términos de primer orden correspondientes al momento magnético permanente de la molécula \mathbf{M}_{mol} y a los tensores de acoplamiento de los núcleos \mathbf{A}_K

$$\mathbf{M}_{\text{mol}} = -\left\langle 0 \left| \frac{dH}{d\mathbf{B}} \right| 0 \right\rangle = 0$$

$$\mathbf{A}_K = \left\langle 0 \left| \frac{dH}{d\mathbf{M}_K} \right| 0 \right\rangle = 0$$

en la expansión 2.6 de la energía para sistemas de capa cerrada.

Los operadores orbitales $\mathbf{h}_B^{\text{orb}}$ y \mathbf{h}_K^{ps} tampoco contribuyen a la expansión 2.6 de la energía debido a que en sistemas de capa cerrada desaparecen los valores esperados de operadores hermíticos imaginarios.

Finalmente, tampoco los operadores de espín contribuyen, en sistemas de capa cerrada, a la expansión 2.6 de la energía debido a que generan una función de onda de espín triplete.

Lo visto para sistemas de capa cerrada contrasta con lo que sucede en sistemas de capa abierta, donde el momento magnético permanente de la molécula \mathbf{M}_{mol} y los tensores de acoplamiento de los núcleos \mathbf{A}_K son responsables de las interacciones magnéticas dominantes.

Diferenciando dos veces el Hamiltoniano de la ecuación 2.15 respecto de las perturbaciones (en $\mathbf{B} = 0$ y $\mathbf{M} = 0$) se obtienen los términos de segundo orden, que contribuyen a la parte diamagnética de las propiedades moleculares definidas por la ecuación 2.10

$$\begin{aligned}\frac{d^2 H(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}d\mathbf{M}_K} &= -\mathbf{1} + \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iO} \cdot \mathbf{r}_{iK})\mathbf{1} - \mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iO}^T}{r_{iK}^3} \\ \frac{d^2 H(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} &= \mathbf{D}_{KL} + \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iK} \cdot \mathbf{r}_{iL})\mathbf{1} - \mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iL}^T}{r_{iK}^3 r_{iL}^3},\end{aligned}$$

donde los operadores electrónicos diamagnéticos están dados por

$$\mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iO} \cdot \mathbf{r}_{iK})\mathbf{1} - \mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iO}^T}{r_{iK}^3} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}} = \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{(\mathbf{r}_{iK} \cdot \mathbf{r}_{iL})\mathbf{1} - \mathbf{r}_{iK}\mathbf{r}_{iL}^T}{r_{iK}^3 r_{iL}^3} \quad (2.28)$$

y puede reescribirse

$$\frac{d^2 H(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}d\mathbf{M}_K} = -\mathbf{1} + \mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}} \quad (2.29)$$

$$\frac{d^2 H(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} = \mathbf{D}_{KL} + \mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}} \quad (2.30)$$

Cada operador contiene un primer término dominante que representa sólo interacciones nucleares y una corrección mucho menor (debido a $\alpha^2 \approx 5,32 \times 10^{-5}$) que representa una interacción diamagnética con los electrones. La contribución nuclear $\mathbf{1}$ al operador de apantallamiento 2.29 proviene de la diferenciación de la interacción nuclear Zeeman que forma parte del Hamiltoniano 2.15. La contribución nuclear \mathbf{D}_{KL} al operador de acoplamiento espín-espín 2.30 representa la interacción dipolar clásica entre dos dipolos magnéticos.

El operador 2.28 se conoce como espín-órbita diamagnético (DSO).

Las expresiones para el tensor apantallamiento nuclear y para el tensor acoplamiento nuclear espín-espín se obtienen sustituyendo los operadores de interacción $\mathbf{h}_B^{\text{orb}}$, $\mathbf{h}_K^{\text{pso}}$, \mathbf{h}_K^{sd} , \mathbf{h}_K^{fc} , $\mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}}$, $\mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}}$ en la expresión general 2.10 de las propiedades de segundo orden

$$\begin{aligned}\sigma_K &= \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}d\mathbf{M}_K} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} + \mathbf{1} \\ &= \left\langle 0 \left| \frac{d^2 H(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}d\mathbf{M}_K} \right| 0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle 0 \left| \frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{B}} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K} \right| 0 \right\rangle}{E_n - E_0} + \mathbf{1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle 0 | -\mathbf{1} + \mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_S \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_B^{\text{orb}} | n_S \rangle \langle n_S | (\mathbf{h}_K^{\text{psso}})^T | 0 \rangle}{E_{n_S} - E_0} + \mathbf{1} \\
&\quad \mathbf{K}_{KL} = \left. \frac{d^2 E(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} \right|_{\mathbf{B}=0, \mathbf{M}=0} - \mathbf{D}_{KL} \\
&= \left\langle 0 \left| \frac{d^2 H(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K d\mathbf{M}_L} \right| 0 \right\rangle - 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle 0 \left| \frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_K} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \frac{dH(\mathbf{B}, \mathbf{M})}{d\mathbf{M}_L} \right| 0 \right\rangle}{E_n - E_0} - \mathbf{D}_{KL} \\
&= \langle 0 | \mathbf{D}_{KL} + \mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_S \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_K^{\text{psso}} | n_S \rangle \langle n_S | (\mathbf{h}_L^{\text{psso}})^T | 0 \rangle}{E_{n_S} - E_0} - \\
&\quad - 2 \sum_{n_T} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_K^{\text{sd}} + \mathbf{h}_K^{\text{fc}} | n_T \rangle \langle n_T | (\mathbf{h}_L^{\text{sd}})^T + (\mathbf{h}_L^{\text{fc}})^T | 0 \rangle}{E_{n_T} - E_0} - \mathbf{D}_{KL} \quad ,
\end{aligned}$$

donde $|n_S\rangle$ y $|n_T\rangle$ son estados excitados singlete y triplete respectivamente. Cancelando términos se obtienen

$$\sigma_K = \langle 0 | \mathbf{h}_{BK}^{\text{dia}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_S \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_B^{\text{orb}} | n_S \rangle \langle n_S | (\mathbf{h}_K^{\text{psso}})^T | 0 \rangle}{E_{n_S} - E_0} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{K}_{KL} = & \langle 0 | \mathbf{h}_{KL}^{\text{dso}} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_S \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_K^{\text{psso}} | n_S \rangle \langle n_S | (\mathbf{h}_L^{\text{psso}})^T | 0 \rangle}{E_{n_S} - E_0} - \\
& - 2 \sum_{n_T} \frac{\langle 0 | \mathbf{h}_K^{\text{sd}} + \mathbf{h}_K^{\text{fc}} | n_T \rangle \langle n_T | (\mathbf{h}_L^{\text{sd}})^T + (\mathbf{h}_L^{\text{fc}})^T | 0 \rangle}{E_{n_T} - E_0} \quad (2.32)
\end{aligned}$$

conocidas como expresiones de Ramsey para los tensores apantallamiento nuclear y acoplamiento nuclear espín-espín respectivamente.

En ambas expresiones se encuentran: una parte diamagnética correspondiente al valor esperado de las propiedades respectivas en el estado no perturbado, y una parte paramagnética que representa la relajación de la función de onda en respuesta a las perturbaciones externas. Las contribuciones puramente de espín (\mathbf{h}_K^{sd} , \mathbf{h}_K^{fc}) constituyen una diferencia notable entre ambas propiedades: no aparecen en el apantallamiento, mientras que usualmente dominan el acoplamiento espín-espín.

La constante de apantallamiento es positiva para un sistema atómico (siempre que se tome al átomo como origen del *gauge*, ya que en simetría esférica la función

de onda es autoestado del operador momento angular, por lo que desaparece la contribución paramagnética), mientras que para sistemas moleculares puede ser negativa (cuando la contribución paramagnética es mayor que la diamagnética).

La constante de acoplamiento nuclear espín-espín puede descomponerse en cuatro contribuciones: espín-órbita diamagnético DSO y paramagnético PSO originadas en el movimiento orbital de los electrones, contacto de Fermi FC y espín dipolar SD originadas en el espín del electrón. La contribución FC desacopla electrones apareados por espín en un núcleo, permitiéndoles interactuar con los dipolos magnéticos de los núcleos vecinos. FC es usualmente la contribución dominante (especialmente en los acoplamientos a un enlace). El espín-órbita diamagnético DSO es por lo general la contribución de menor magnitud. La combinación de las dos contribuciones relativas al espín del electrón SD-FC puede proporcionar información importante acerca de la anisotropía del acoplamiento (experimentalmente difícil de medir), aunque no contribuye a la constante de acoplamiento isotrópica (ya que desaparece para acoplamientos isotrópicos).

La teoría no relativista de la constante de acoplamiento indirecto espín-espín entre dos núcleos M y N fue formulada por Ramsey [55], quien propuso para ello las cuatro contribuciones que acaban de exponerse en su forma matemática. Cada una de ellas se origina en dos mecanismos diferentes por los cuales un momento magnético nuclear perturba los electrones circundantes y la corriente electrónica inducida o polarización de espín genera un campo magnético en las proximidades del otro núcleo que interactúa con su momento magnético nuclear. La interacción del espín nuclear con el espín de los electrones está dada por las contribuciones contacto de Fermi (FC) y espín dipolar (SD), mientras que la interacción del espín nuclear con el momento angular orbital de los electrones está dada por las contribuciones espín-órbita paramagnético (PSO, u OP) y espín-órbita diamagnético (DSO, u OD).

Las expresiones 2.31 y 2.32 conocidas como ecuaciones de Ramsey no son directamente aplicadas en los cálculos debido a que requieren representación explícita de los estados excitados, lo que sólo puede obtenerse para sistemas modelo. El cálculo práctico debe entonces realizarse con funciones de onda electrónicas aproximadas dentro del marco general de la teoría de perturbación variacional.

Reformulando las ecuaciones 2.7 y 2.8 para funcionales de energía de las funciones de onda electrónicas aproximadas se obtienen las expresiones para el cálculo práctico de los parámetros del Hamiltoniano de espín 2.1 σ_M y J_{MN} .

Las tres primeras contribuciones (PSO, SD, FC), que dependen de la función de onda de primer orden, pueden expresarse como suma sobre estados:

$$J_{MN}^A = \frac{2}{3} \frac{\gamma_M \gamma_N}{h} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | (\vec{O}_M^A)_\alpha | n \rangle \langle n | (\vec{O}_N^A)_\alpha | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (2.33)$$

$$(\vec{O}_M^{PSO})_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{e\hbar}{m_e} \right) \sum_i \frac{(\vec{l}_{iM})_\alpha}{r_{iM}^3} \quad (2.34)$$

$$(\vec{O}_M^{SD})_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{g_e e \hbar}{2m_e} \right) \sum_i \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iK})(\vec{r}_{iK})_\alpha - r_{iK}^2 (\vec{s}_i)_\alpha}{r_{iK}^5} \quad (2.35)$$

$$(\vec{O}_M^{FC})_\alpha = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{4\pi g_e e \hbar}{3m_e} \right) \sum_i (\vec{s}_i)_\alpha \delta(\vec{r}_{iM}) \quad (2.36)$$

La razón giromagnética del núcleo M es γ_M , $\vec{r}_{iM} = \vec{r}_i - \vec{r}_M$ es la diferencia entre los vectores posición del electrón i y del núcleo M , \vec{s}_i es el operador momento angular de espín y \vec{l}_i el operador momento angular orbital del electrón i , $\delta(x)$ es la función delta de Dirac, y los demás símbolos tienen su significado usual.

El término DSO es un valor medio del estado fundamental:

$$J_{MN}^{DSO} = \frac{1}{3} \frac{\gamma_M \gamma_N}{h} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \langle 0 | (\vec{O}_{MN}^{DSO})_{\alpha\beta} | 0 \rangle \quad (2.37)$$

con

$$(\vec{O}_{MN}^{DSO})_{\alpha\beta} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \sum_i \left(\frac{\vec{r}_{iN} \cdot \vec{r}_{iM} - (\vec{r}_{iN})_\alpha (\vec{r}_{iM})_\beta}{r_{iN}^3 r_{iM}^3} \right) \quad (2.38)$$

, aunque también puede ser formulado como suma sobre estados [56].

Los estados triplete excitados $|n\rangle$ con energía E_n están incluidos en la suma para los términos FC y SD, mientras que los estados singlete excitados contribuyen al término PSO.

Recordando la representación espectral del propagador de polarización para frecuencia ω igual a cero [57]

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{\omega=0} = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | P | n \rangle \langle n | Q | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (2.39)$$

puede notarse que aquellas tres contribuciones pueden ser calculadas sin conocerse explícitamente los estados excitados.

En la aproximación de fase aleatoria (RPA) [58] o teoría de Hartree-Fock dependiente del tiempo [59] el propagador de polarización es evaluado consistentemente a primer orden en el potencial de fluctuación, es decir, la diferencia entre la interacción interelectrónica instantánea y la interacción promedio de la

aproximación Hartree-Fock.

En la aproximación SOPPA [50] las contribuciones de excitación simple al propagador de polarización son evaluadas a segundo orden en la teoría de perturbación de Moller-Plesset [60, 61]. En diversos trabajos se han explicitado las expresiones para SOPPA [4, 19, 51-54].

2.2. Tensores relativos al poder de rotación óptica; contribuciones atómicas.

En una molécula con n electrones con carga $-e$, masa m_e y coordenadas \mathbf{r}_i respecto a un origen arbitrario, los momentos canónico y angular del electrón i se indican \mathbf{p}_i y \mathbf{l}_i ($\mathbf{l}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$, $i=1\dots n$). Análogamente se tienen para los N núcleos: $\mathbf{Z}_i e$, \mathbf{M}_i , \mathbf{R}_i .

Los operadores electrónicos globales son \mathbf{R} para posición, \mathbf{P} para el momento canónico total y \mathbf{L} para el momento angular. Los momentos dipolares eléctrico y magnético tienen la forma usual: $\boldsymbol{\mu} = -e\mathbf{R}$ y $\mathbf{m} = -(e/2m_e c)\mathbf{L}$.

Los operadores \mathbf{R} y \mathbf{L} están definidos respecto de un determinado origen de coordenadas \mathbf{r}_0

$$R_\alpha(r_0) = \sum_{i=1}^n (r_{i\alpha} - r_{0\alpha}) \quad (2.40)$$

$$L_\alpha(r_0) = \sum_{i=1}^n l_{i\alpha}(r_0) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{i=1}^n (r_{i\beta} - r_{0\beta}) p_{i\gamma} \quad (2.41)$$

la suma sobre sufijos griegos repetidos está implícita, y $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ es el tensor unitario de Levi-Civita.

El poder de rotación óptica de una molécula quiral puede representarse mediante el tensor [178]

$$\kappa_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle a | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | a \rangle) \quad (2.42)$$

donde Im toma la parte imaginaria del término entre brackets, ω_{ja} son las frecuencias naturales de transición de la molécula en el estado de referencia $|\psi_a^{(0)}\rangle \equiv |a\rangle$, con autovalor de energía $E_a^{(0)}$, estados excitados $E_j^{(0)}$, determinados por resolución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano no perturbado $H^{(0)}$, y ω es la frecuencia angular de una onda electromagnética monocromática incidente en la molécula.

La traza del tensor definido en la ecuación 2.42 es un pseudoescalar, que cambia de signo al invertir el sistema de coordenadas porque $\boldsymbol{\mu}$ es un vector polar y \mathbf{m} es un vector axial.

El parámetro de rotación óptica α se mide experimentalmente [179] y se relaciona con el tensor κ por

$$[\alpha]_D = 1,343 \times 10^{-4} \kappa \nu^2 (n^2 + 2) / 3MW \quad (2.43)$$

donde MW es la masa molar, n es el índice de refracción del medio, y ν es la frecuencia correspondiente a la línea D del sodio.

La ecuación 2.42 define una propiedad de segundo orden en la descripción $\mathbf{R} - \mathbf{L}$ (posición - momento angular)

$$(R, L) : \kappa^{(R,L)}(\omega) = \kappa(\omega)$$

Utilizando las expresiones para la fuerza total de los núcleos sobre los electrones

$$\frac{i}{\hbar} [H^{(0)}, P] = F_n^N = -e^2 \sum_{I=1}^N Z_I \sum_{i=1}^n \frac{r_i - R_I}{|r_i - R_I|^3} \quad (2.44)$$

el momento o torque, alrededor del origen, que actúa sobre los electrones

$$\frac{i}{\hbar} [H^{(0)}, L(r_0)] = K_n^N(r_0) = e^2 \sum_{I=1}^N Z_I \sum_{i=1}^n \frac{r_i - R_I}{|r_i - R_I|^3} \times (R_I - r_0) \quad (2.45)$$

y las relaciones hiperviriales, con notación de la referencia [178],

$$\langle a | R_\alpha | j \rangle = \frac{i}{m_e} \omega_{ja}^{-1} \langle a | P_\alpha | j \rangle = \frac{1}{m_e} \omega_{ja}^{-2} \langle a | F_{n\alpha}^N | j \rangle = \frac{e}{m} \omega_{ja}^{-2} \sum_{I=1}^N Z_I \langle a | E_{I\alpha}^n | j \rangle \quad (2.46)$$

con $E_{I\alpha}^n$ campo eléctrico del núcleo I, originado en la nube de electrones, se encuentran cinco expresiones alternativas para el tensor poder rotatorio [178, 180, 181]:

$$\kappa_{\alpha\beta}^{(R,K)}(\omega) = \frac{e^2}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \times \text{Re}(\langle a | R_\alpha | j \rangle \langle j | K_{n\beta}^N | a \rangle) \quad (2.47)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^{(P,L)}(\omega) = -\frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \times \text{Re}(\langle a | P_\alpha | j \rangle \langle j | L_\beta | a \rangle) \quad (2.48)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^{(P,K)}(\omega) = -\frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^2(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \times \text{Im}(\langle a | P_\alpha | j \rangle \langle j | K_{n\beta}^N | a \rangle) \quad (2.49)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^{(F,L)}(\omega) = \frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^2(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \times \text{Im}(\langle a | F_{n\alpha}^N | j \rangle \langle j | L_\beta | a \rangle) \quad (2.50)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^{(F,K)}(\omega) = -\frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^3(\omega_{ja}^2 - \omega^2)} \times \text{Re}(\langle a | F_{n\alpha}^N | j \rangle \langle j | K_{n\beta}^N | a \rangle) \quad (2.51)$$

Como $F_{n\alpha}^N$ es un vector polar y $K_{n\beta}^N$ es un vector axial, $\kappa_{\alpha\beta}(\omega)$ es un pseudotensor, y este carácter no se ve afectado por un cambio de descripción.

Las expresiones de las ecuaciones 2.47-2.51 son equivalentes en mecánica cuántica, ya que la teoría permanece invariante en una transformación canónica. Sin embargo, los resultados reales de cálculo del tensor de rotación óptica sólo serán independientes del formalismo elegido en el caso de funciones de onda variacionales óptimas y en el límite de un conjunto completo de funciones de base para un electrón.

Los valores obtenidos de las expresiones 2.42, 2.47-2.51 pueden resultar apreciablemente diferentes, y su concordancia numérica da una idea de cuán completo es el conjunto de funciones de base empleado y de la calidad del criterio adoptado *a priori*. Cuando esta concordancia se encuentra en cálculos de campo autoconsistente, se dice que se ha alcanzado el límite Hartree-Fock.

El tensor poder rotatorio depende del origen adoptado para la expansión multipolar. Para un cambio del origen de coordenadas $r'' \rightarrow r' + d$ el tensor poder rotatorio cambia según la relación [178]

$$\kappa_{\alpha\beta}(r'') = \kappa_{\alpha\beta}(r') - \frac{1}{2c} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} d_\delta \alpha_{\alpha\gamma} \quad (2.52)$$

$$\text{Tr} \{ \kappa(r'') \} = \text{Tr} \{ \kappa(r') \} \quad (2.53)$$

La ecuación 2.52 es válida y la traza del tensor se mantiene igual si se sat-

isfacen exactamente las relaciones hiperviriales expresadas en la ecuación 2.46, para lo que debería utilizarse un conjunto completo de funciones de base en la aproximación de fase aleatoria (RPA) o método Hartree-Fock acoplado [182]. Con conjuntos menores de funciones de base, la traza del tensor descrito en el formalismo o *gauge* (\mathbf{P}, \mathbf{L}) mediante la ecuación 2.48 permanecerá invariante, dependiendo siempre la calidad del resultado de la calidad del conjunto de funciones de base empleado. Otra manera de solucionar el problema de la variabilidad respecto del *gauge* consiste en utilizar conjuntos de funciones de base u orbitales atómicos especialmente diseñados para tal fin: *gauge-including atomic orbitals* (GIAO) [184], anteriormente llamados London orbitals [183]. El cálculo del poder de rotación óptica con funciones de base GIAO se encuentra implementado en el programa Dalton [185, 63] (y en Gaussian03/09).

Desde los primeros tiempos de la mecánica cuántica se conoce el fenómeno de rotación óptica en moléculas: se ha descrito el ángulo de rotación [186], y se han propuesto modelos basados en átomos polarizables interactuantes o grupos químicos para explicar su valor [187, 188].

Se ha propuesto un método para calcular las contribuciones atómicas al ORP [165, 178]. El método consiste en particionar la fuerza y el momento o torque totales de los núcleos sobre los electrones como sumas de sus correspondientes operadores atómicos:

$$F_n^N = \sum_{I=1}^N F_n^I = \sum_{i=1}^n F_i^N \quad (2.54)$$

$$F_i^I = -e^2 Z_I \frac{r_i - R_I}{|r_i - R_I|^3} \quad (2.55)$$

$$K_n^N = \sum_{I=1}^N K_n^I = \sum_{i=1}^n K_i^N \quad (2.56)$$

$$K_i^I = e^2 Z_I \frac{r_i - R_I}{|r_i - R_I|^3} \times R_I \quad (2.57)$$

La traza del tensor de actividad óptica se particiona también en términos atómicos. En el límite de baja frecuencia, $\kappa_{\alpha\alpha}(\omega \approx 0) = \kappa_{\alpha\alpha}(0) = \kappa_{\alpha\alpha}$, puede introducirse un formalismo $[\mathbf{R}, \mathbf{K}(I)]$

$$\kappa_{\alpha\alpha} = \sum_{I=1}^N \kappa_{\alpha\alpha}^{[RK(I)]} \quad (2.58)$$

$$\kappa_{\alpha\alpha}^{[RK(I)]} = \frac{e^2}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^3} \text{Re} \left(\langle a | R_\alpha | j \rangle \langle j | K_{n\alpha}^I | a \rangle \right) \quad (2.59)$$

un formalismo $[\mathbf{P}, \mathbf{K}(\mathbf{I})]$

$$\kappa_{\alpha\alpha} = \sum_{I=1}^N \kappa_{\alpha\alpha}^{[PK(I)]} \quad (2.60)$$

$$\kappa_{\alpha\alpha}^{[PK(I)]} = -\frac{e^2}{2m_e c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^4} \text{Im} \left(\langle a | P_\alpha | j \rangle \langle j | K_{n\alpha}^I | a \rangle \right) \quad (2.61)$$

un formalismo $[\mathbf{F}(\mathbf{I}), \mathbf{L}]$

$$\kappa_{\alpha\alpha} = \sum_{I=1}^N \kappa_{\alpha\alpha}^{[F(I)L]} \quad (2.62)$$

$$\kappa_{\alpha\alpha}^{[F(I)L]} = -\frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^4} \text{Im} \left(\langle a | F_{n\alpha}^I | j \rangle \langle j | L_\alpha | a \rangle \right) \quad (2.63)$$

un formalismo $[\mathbf{F}(\mathbf{I}), \mathbf{K}]$

$$\kappa_{\alpha\alpha} = \sum_{I=1}^N \kappa_{\alpha\alpha}^{[F(I)K]} \quad (2.64)$$

$$\kappa_{\alpha\alpha}^{[F(I)K]} = -\frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^5} \text{Re} \left(\langle a | F_{n\alpha}^I | j \rangle \langle j | K_{n\alpha}^N | a \rangle \right) \quad (2.65)$$

y un formalismo $[\mathbf{F}, \mathbf{K}(\mathbf{I})]$

$$\kappa_{\alpha\alpha} = \sum_{I=1}^N \kappa_{\alpha\alpha}^{[FK(I)]} \quad (2.66)$$

$$\kappa_{\alpha\alpha}^{[FK(I)]} = -\frac{e^2}{2m_e^2 c \hbar} \sum_{j \neq a} \frac{2}{\omega_{ja}^5} \text{Re} \left(\langle a | F_{n\alpha}^N | j \rangle \langle j | K_{n\alpha}^I | a \rangle \right) \quad (2.67)$$

De esta manera el método queda reducido a expresiones simples y generales de mecánica cuántica.

Las contribuciones atómicas son transferibles entre miembros de una serie homóloga. El dominio o campo correspondiente a cada átomo (*atom domain*)

se define como el dominio real de operadores atómicos como $F_{n\alpha}^I$ o $K_{n\alpha}^N$. Tal dominio no está únicamente definido, sino que depende de la forma del operador. Esto significa que cada operador, $F_{n\alpha}^I$ y $K_{n\alpha}^I$, determina en forma diferente el dominio molecular conduciendo a diferentes definiciones de cuencas o dominios atómicas efectivos [162, 165, 189].

Las contribuciones atómicas al poder de rotación óptica dependen del *gauge* del vector potencial, mientras el poder rotatorio molecular es invariante ante el *gauge* si se satisfacen exactamente las relaciones hiperviriales expresadas en la ecuación 2.46.

2.3. Acerca de las funciones de base.

Cabe recordar que para resolver la ecuación energética sin utilizar parámetros experimentales, los métodos *ab initio* aproximan la función de onda electrónica total mediante una combinación de funciones de base que pueden definirse como descripciones matemáticas de los orbitales dentro de un sistema molecular.

Tal aproximación resulta necesaria debido a que el uso de bases completas es computacionalmente inviable. Y de este punto se desprenden los dos aspectos a considerar en la elección de un conjunto de funciones de base: representación adecuada de los orbitales moleculares y menor número posible de términos en la expansión de dicho orbital (para conseguir mayor velocidad en el cálculo).

En términos económicos podría traducirse el párrafo anterior como una relación costo/beneficio cuya minimización constituye el punto central de un estudio de bases.

Las funciones de base utilizadas con mayor frecuencia son las Gaussianas (GTO). Y a partir de ellas se han formado conjuntos de funciones que buscan atender a los requerimientos de cada tipo de cálculo.

Los conjuntos de funciones de base utilizados en los cálculos *ab initio* deben ser suficientemente grandes para describir los efectos de las perturbaciones aplicadas y para modelar la distribución de la carga molecular (y para lograr, en los casos que lo requieran, buena representación de los efectos de la correlación electrónica). Al mismo tiempo, deben ser suficientemente pequeños para poder representar a todos los átomos de la molécula o agregado molecular en estudio. La elección depende entonces de la exactitud que se pretende conseguir en los resultados y del tamaño de la molécula o agregado molecular.

Los diferentes niveles de aproximación en el cálculo derivan en diferentes requerimientos sobre los conjuntos de funciones de base.

Los cálculos que describen efectos dinámicos de correlación electrónica re-

quieren conjuntos de funciones de base de gran tamaño (que representen con la mayor exactitud posible el hueco de Coulomb), para lo cual se han constituido grupos o familias de funciones de base que permiten una aproximación sistemática a la energía con el incremento en tamaño de las bases. Ejemplos de estos grupos de funciones de base son: orbitales atómicos naturales (*ANOs*), y conjuntos de bases consistentes con efectos de correlación (*correlation-consistent basis sets*).

Es posible también trabajar con conjuntos de funciones de base adecuados a un cálculo y una molécula específicos (es decir, tomar funciones de base estandarizadas y modificarlas con el propósito de adecuarse mejor al caso de estudio).

Las perturbaciones magnéticas, por ejemplo, son particularmente demandantes en cuanto a la selección de funciones de base.

El cálculo de las constantes de acoplamiento nuclear espín-espín requiere un apropiada descripción de la región nuclear debido a la usual predominancia de la contribución contacto de Fermi, por lo que suelen introducirse modificaciones a las bases estandarizadas con el fin de mejorar los resultados del cálculo. Puede notarse entonces que los estudios de bases relativos a este parámetro de RMN resultan computacionalmente costosos y al mismo tiempo necesarios, ya que se ha demostrado que el valor de dicho parámetro depende fuertemente de la calidad del conjunto de funciones de base utilizado en el cálculo.

Para sistemas moleculares de gran tamaño es válido y en ocasiones conveniente adecuar las funciones de base (y aún el tratamiento de la correlación electrónica) a cada contribución del parámetro J , es decir, representar las distintas contribuciones con diferentes funciones de onda. Es claro que para que esta posibilidad de cálculo resulte útil debe conocerse previamente (como resultado de cálculos menos costosos) el peso de cada contribución en el sistema molecular estudiado. De esta manera puede evitarse el gasto computacional que significaría asignar el mismo conjunto de funciones de base tanto a la contribución dominante como a las menos significativas (especialmente cuando estas últimas sean las más demandantes en el cálculo, como la contribución SD o la contribución PSO).

Utilizando la misma función de onda (es decir, el mismo conjunto de funciones de base) para el cálculo de todas las contribuciones al acoplamiento de interés se obtiene la aproximación más consistente.

Capítulo 3

Aspectos de cálculo

3.1. Abreviaturas estandarizadas.

Se especifica a continuación el significado de las abreviaturas estandarizadas correspondientes a los conjuntos de funciones de base y métodos de cálculo utilizados en este trabajo.

s, p, d, f funciones Gaussianas que representan al orbital atómico homónimo.

cc-pVXZ conjunto de funciones de base consistente con efectos de correlación electrónica, que incluye funciones de polarización y de valencia, y puede ser de tipo doble, triple, cuádruple (X=D, T, Q). Por ejemplo, X=D significa que cada orbital de tipo Slater proveniente de la contracción de n Gaussianas primitivas se desdobla en dos (de allí el nombre de “doble”): un orbital contraído y un orbital difuso, mezclados a través del parámetro variacional λ .

aug-cc-pVXZ versión aumentada de cc-pVXZ que adiciona funciones difusas.

aug-cc-pCVTZ versión aumentada de cc-pVTZ que adiciona funciones del *core* y difusas.

aug-cc-pVTZ-J conjunto de funciones de base optimizado para el cálculo de acoplamientos magnéticos nucleares espín-espín J, que permite adecuado tratamiento de la cúspide de la función de onda en el núcleo, dando consiguientemente muy buena descripción del contacto de Fermi J^{FC} .

6-31+G** conjunto de funciones tipo *split valence* (sólo se desdoblan los orbitales de valencia); los orbitales internos se describen con una contracción de

6 Gaussianas y los orbitales de valencia se desdoblan en una contracción de 3 Gaussianas y en 1 Gaussiana no contraída. Incluye funciones de polarización (**): d para los átomos del primer período y p para los átomos de hidrógeno. Incluye además un conjunto de funciones difusas (+) sobre los átomos pesados.

RPA	aproximación de fase aleatoria.
MP2	teoría de perturbaciones de Møller-Plesset con corrección de la energía a segundo orden.
SOPPA	aproximación a segundo orden del propagador de polarización, basada en la teoría de perturbación de segundo orden de Moller-Plesset MP2, considera los efectos de la correlación electrónica a segundo orden en el potencial de fluctuación.
BSSE	<i>basis sets superposition error</i> , error en la energía calculada debido a la superposición de conjuntos de funciones de base.

3.2. Hidrocarburos fluorados.

La geometría de los compuestos modelo estudiados fue optimizada con el programa Gaussian98 [62] a nivel MP2/cc-pVTZ (utilizando la opción “very tight”). Las coordenadas internas de las geometrías optimizadas se muestran en los Cuadros 3.1 y 3.2.

Las constantes de acoplamiento totales J_{F-F} y sus cuatro contribuciones fueron calculadas con el paquete de programas Dalton [63]. Mediante el método SOPPA [4, 19, 50] se incluyó la correlación electrónica en los cálculos. Fueron utilizados los siguientes conjuntos de funciones:

- (i) conjunto de funciones de base estandarizadas, cc-pVXZ (con X=D o T) y sus versiones aumentadas, aug-cc-pVXZ (que incluyen funciones difusas) [64-66].
- (ii) conjunto de funciones de base optimizado para RMN-J, aug-cc-pVTZ-J [25, 67], que permite adecuado tratamiento de la cúspide de la función de onda en el núcleo, dando consiguientemente muy buena descripción del término FC.
- (iii) conjunto mínimo de funciones de base, conteniendo sólo una función Gaussiana tipo s con coeficiente 1.159 para el hidrógeno, y dos funciones Gaussianas tipo s con coeficientes 3.319 y 0.9059 y una función Gaussiana tipo p con coeficiente 0.3827 para el carbono.

Se ha investigado para cada compuesto una serie de conjuntos de funciones de base localmente densas o LDBSs generadas como diferentes combinaciones de los

Cuadro 3.1: Geometrías (en Å y grados) calculadas en nivel MP2/cc-pVTZ.

Compuesto	Parámetros geométricos
	$r(\text{FF})=3.767$, $r(\text{CF})=1.286$, $r(\text{CC})=1.194$
(1)	
	$r(\text{FF})=3.537$, $r(\text{CF})=1.340$, $r(\text{CC})=1.325$, $r(\text{CH})=1.077$, $\angle(\text{FCC})=120.17$, $\angle(\text{FCH})=115.12$
(2)	
	$r(\text{FF})=3.533$, $r(1\text{C}3\text{F})=1.350$, $r(2\text{C}4\text{F})=1.344$, $r(1\text{C}2\text{C})=1.329$, $r(1\text{C}6\text{C})=1.479$, $r(2\text{C}5\text{H})=1.077$, $\angle(3\text{F}1\text{C}2\text{C})=117.19$, $\angle(4\text{F}2\text{C}1\text{C})=120.68$, $\angle(2\text{C}1\text{C}6\text{C})=128.14$, $\angle(4\text{F}2\text{C}5\text{H})=114.96$
(3)	
	$r(\text{FF})=2.774$, $r(\text{FC})=1.335$, $r(\text{CC})=1.326$, $r(\text{CH})=1.077$, $\angle(\text{FCC})=122.83$, $\angle(\text{FCH})=115.21$
(4)	
	$r(\text{FF})=3.533$, $r(1\text{C}3\text{F})=1.344$, $r(2\text{C}4\text{F})=1.338$, $r(1\text{C}2\text{C})=1.329$, $r(1\text{C}6\text{C})=1.481$, $r(2\text{C}5\text{H})=1.076$, $\angle(3\text{F}1\text{C}2\text{C})=119.94$, $\angle(4\text{F}2\text{C}1\text{C})=122.33$, $\angle(2\text{C}1\text{C}6\text{C})=125.50$, $\angle(4\text{F}2\text{C}5\text{H})=114.98$
(5)	

Cuadro 3.2: *Continuación.* Geometrías (en Å y grados) calculadas en nivel MP2/cc-pVTZ.

Compuesto	Parámetros geométricos
<p>(6)</p>	$r(\text{FF})=3.541$, $r(\text{CF})=1.383$, $r(\text{CC})=1.510$, $r(\text{CH})=1.0878$, $\angle(\text{FCC})=108.14$, $\angle(\text{FCH})=108.89$, $\angle(\text{HCH})=109.50$
<p>(7)</p>	$r(\text{FF})=3.540$, $r(1\text{C}3\text{F})=1.393$, $r(2\text{C}4\text{F})=1.384$, $r(1\text{C}2\text{C})=1.514$, $r(1\text{C}5\text{H})=1.090$, $r(1\text{C}8\text{C})=1.505$, $r(2\text{C}6\text{H})=1.089$, $r(2\text{C}7\text{H})=1.087$, $\angle(3\text{F}1\text{C}2\text{C})=105.85$, $\angle(4\text{F}2\text{C}1\text{C})=109.14$, $\angle(2\text{C}1\text{C}8\text{C})=112.98$, $\angle(4\text{F}2\text{C}6\text{H})=108.69$, $\angle(4\text{F}2\text{C}7\text{H})=108.79$
<p>(8)</p>	$r(\text{FF})=2.516$, $r(\text{CF})=1.375$, $r(\text{CC})=1.542$, $r(\text{CH})=1.088$, $\angle(\text{FCC})=110.73$, $\angle(\text{FCH})=108.00$, $\angle(\text{HCH})=108.85$
<p>(9)</p>	$r(\text{FF})=2.502$, $r(1\text{C}3\text{F})=1.383$, $r(2\text{C}4\text{F})=1.375$, $r(1\text{C}2\text{C})=1.545$, $r(1\text{C}5\text{H})=1.090$, $r(1\text{C}8\text{C})=1.507$, $r(2\text{C}6\text{H})=1.088$, $r(2\text{C}7\text{H})=1.089$, $\angle(3\text{F}1\text{C}2\text{C})=109.39$, $\angle(4\text{F}2\text{C}1\text{C})=111.20$, $\angle(2\text{C}1\text{C}8\text{C})=112.05$, $\angle(2\text{C}1\text{C}5\text{H})=109.45$, $\angle(4\text{F}2\text{C}6\text{H})=108.18$, $\angle(4\text{F}2\text{C}7\text{H})=107.68$

conjuntos que acaban de enumerarse para los átomos no acoplados y el conjunto de funciones aug-cc-pVTZ-J para los átomos de flúor (los resultados se presentan gráficamente en las Figuras 4.1-10).

Para simplificar la discusión de los diferentes LDBSs se usaron las siguientes abreviaturas:

apTJ: para aug-cc-pVTZ-J

apT: para aug-cc-pVTZ

pT: para cc-pVTZ

apD: para aug-cc-pVDZ

pD: para cc-pVDZ

m: para el conjunto mínimo de funciones de base, constituido por una función Gaussiana tipo *s* con coeficiente 1.159 para el hidrógeno, y por dos funciones Gaussianas tipo *s* con coeficientes 3.319 y 0.9059 y una función Gaussiana tipo *p* con coeficiente 0.3827 para el carbono.

Un LDBS (conjunto de funciones de base localmente densas) es entonces identificado con una etiqueta en la que se listan las abreviaturas de conjuntos de funciones de base separadas por “/”. La primera abreviatura es para los átomos de flúor acoplados, la segunda para los átomos en la estructura de interés, es decir el camino de acoplamiento (en este trabajo átomos de carbono), la tercera es para átomos directamente ligados a los átomos en el camino de acoplamiento y la última abreviatura es para átomos no directamente ligados al camino de acoplamiento. Cuando más de un tipo de átomo pertenece a uno de los grupos, p.e. 6C y 5H en (3), las abreviaturas de conjuntos de funciones de base aparecen en orden decreciente de número atómico. La etiqueta LDBS apTJ/apTJ/[pT/pD]/m para 1,2-difluoropropeno (3) o (5), p.e., significa un LDBS con el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ-J en los átomos de flúor y en los átomos de carbono doblemente enlazados, el conjunto de funciones cc-pVTZ en el átomo de carbono del grupo metilo, el conjunto de funciones cc-pVDZ en el hidrógeno del vinilo y el conjunto mínimo de funciones de base en los átomos de hidrógeno del grupo metilo. Por razones de espacio, no se incluye en los gráficos la primera abreviatura que corresponde al conjunto de funciones de base para los átomos de flúor acoplados. En el Cuadro 3.3 se dan los mejores conjuntos de funciones para cada molécula.

Cuadro 3.3: Mejores conjuntos de funciones de base localmente densas o LDBSs obtenidos para los compuestos incluídos en este estudio.

Molécula	Bases ^a	Número
(1) difluoroetino	apTJ/apTJ	184
(2) <i>trans</i> -1,2-difluoroeteno	apTJ/apTJ/apTJ	224
(3) <i>trans</i> -1,2-difluoropropeno	apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m	238
(4) <i>cis</i> -1,2-difluoroeteno	apTJ/apTJ/apTJ	224
(5) <i>cis</i> -1,2-difluoropropeno	apTJ/pT/[pT/m]/m	186
(6) <i>antiperiplanar</i> -1,2-difluoroetano	apTJ/apTJ/pT	240
(7) <i>antiperiplanar</i> -1,2-difluoropropano	apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m	248
(8) <i>synperiplanar</i> -1,2-difluoroetano	apTJ/apTJ/pT	240
(9) <i>synperiplanar</i> -1,2-difluoropropano	apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m	248

^aNomenclatura descripta en Sección 3.1

3.3. Complejos lineales (HCN)_n y (HNC)_n, *n*=1-6.

La geometría de los complejos modelo estudiados fue optimizada con el programa Gaussian98 [62] en nivel MP2/cc-pVTZ [60, 61, 64] utilizando la aproximación “frozen core” y simetría $C_{\infty v}$. Los parámetros geométricos obtenidos se muestran en el Cuadro 4.5.

La energía de interacción fue calculada como la diferencia entre la energía total del complejo y la suma de las energías de las moléculas no interactuantes. Se calculó el error por superposición de conjuntos de funciones de base (*basis sets superposition error*, BSSE) para los dímeros, obteniéndose 0.51 kcal/mol para (HCN)₂ y 0.58 kcal/mol para (HNC)₂. Debido a la poca relevancia de los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta reportes previos [94, 95], la corrección no fue considerada para el resto de los complejos. Otras potenciales correcciones a la energía de interacción, como la energía de distorsión de los monómeros, fueron calculadas para los dímeros, obteniéndose valores muy pequeños (0.02 kcal/mol para (HCN)₂ y 0.19 kcal/mol para (HNC)₂).

Las constantes de acoplamiento fueron calculadas con la aproximación a segundo orden del propagador de polarización, SOPPA [4, 19, 50, 53, 54], basada en la teoría de perturbación de segundo orden de Moller-Plesset, MP2 [60, 61]. De esta manera los efectos de la correlación electrónica fueron considerados a segundo orden en el potencial de fluctuación. La aproximación SOPPA arrojó resultados confiables para las constantes de acoplamiento nuclear espín-espín (*one bond* y

long range) en complejos formados por moléculas pequeñas [3-10, 13, 16-19, 21, 24, 25, 30, 96-111] y también en aquellos formados por una amplia variedad de hidrocarburos [29, 31-36, 38]. Los cálculos SOPPA se realizaron con el paquete de programas Dalton [63].

Con el propósito de mantener el tamaño de bases dentro de las limitaciones de la implementación SOPPA en el programa Dalton, se utilizó un esquema de conjunto de funciones de base localmente densas (LDBS) acorde con lo hallado en el trabajo anterior [112]. Tanto para el cálculo de los acoplamientos intramoleculares como de los intermoleculares, el esquema utilizado fue el siguiente:

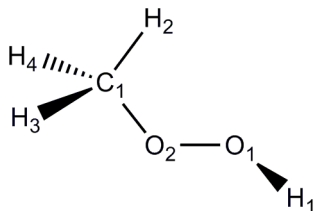
- (i) conjunto de funciones de base optimizado cc-pVTZ-J para todos los átomos pertenecientes a la/s molécula/s que incluye/n los átomos acoplados.
- (ii) conjunto de funciones de base estandarizadas cc-pVDZ [64] para todos los demás átomos integrantes del complejo.

El conjunto de funciones de base cc-pVTZ-J se obtiene a partir del conjunto de funciones aug-cc-pVTZ-J [25, 67], removiendo las funciones más difusas tipo *s* y *p* para los átomos de hidrógeno y tipo *s*, *p* y *d* para los átomos de carbono o nitrógeno. Ambos conjuntos de funciones de base optimizados (aug-cc-pVTZ-J y cc-pVTZ-J) permiten muy buena descripción del término FC mediante un adecuado tratamiento de la cúspide de la función de onda en el núcleo.

3.4. Complejos (HCN)_n y (HNC)_n lineales y cíclicos.

Los parámetros geométricos de los complejos se optimizaron con los métodos computacionales B3LYP/6-31+G** [134, 135, 136], MP2/6-31+G** [60], MP2/cc-pVTZ [64] y MP2/aug-cc-pVTZ. El estado energético mínimo o de transición en los complejos se estableció considerando el signo de las frecuencias de vibración armónica calculadas con nivel B3LYP/6-31+G** y MP2/6-31+G**, utilizando los parámetros geométricos obtenidos con el nivel computacional correspondiente.

La energía de interacción fue calculada como la diferencia entre la energía total del complejo y la suma de las energías de las moléculas no interactuantes. No se consideró la corrección para el error por superposición de conjuntos de funciones de base (BSSE), ya que no siempre mejora los valores de energías de formación de los complejos formados por enlaces de hidrógeno (esto se debe a que en el método *counterpoise* [137] un monómero puede utilizar las funciones de valencia y del *core* de su compañero, que no se encuentran disponibles para el monómero en el complejo). Se han empleado conjuntos de funciones de base que incluyen

Figure 3.1: Esquema de la molécula O_2HCH_3 .

funciones difusas porque en general reducen notablemente el efecto de BSSE (y se ha demostrado además [138] que las energías de formación aug-cc-pVTZ no corregidas se encuentran entre las corregidas y las no corregidas obtenidas con aug-cc-pVQZ).

La densidad electrónica de los complejos se analizó con la metodología AIM [139] utilizando el paquete computacional AIMPAC [140].

3.5. Metilhidroperóxido.

La geometría del metilhidroperóxido (MHP) fue optimizada con el programa computacional Gaussian [62], utilizando conjunto de funciones de base 6-311++G(dp) [190] y con nivel de cálculo MP2 [60].

Mediante rotación interna alrededor del enlace $\text{O}_1 - \text{O}_2$ (ver Figura 3.1) se varió el ángulo diedro $\text{H}_1 - \text{O}_1 - \text{O}_2 - \text{C}_3$ (Φ) desde -180° hasta 180° para el cálculo del ORP promedio y desde -180° hasta 0° para el cálculo de las contribuciones atómicas, en intervalos de 10° y reoptimizándose la geometría para cada valor fijo del diedro. Calculando los valores de ORP para las estructuras obtenidas, se estudió la evolución de esta propiedad como función del ángulo dihedro.

Las estructuras con valores -180° y 0° del ángulo dihedro corresponden a estados no quirales de transición [151], mientras la configuración de equilibrio corresponde a $\Phi=134.918^\circ$ (grupo C_1), lo que concuerda con resultados de reportes previos [151, 176].

El origen de coordenadas se fijó en el átomo O_1 (ver Figura 3.1) para todos los cálculos del tensor poder de rotación óptica κ .

Los valores de ORP se calcularon con nivel de aproximación de fase aleatoria (RPA) utilizando los diferentes formalismos implementados en el programa SYSMO [167].

Tres conjuntos de funciones de base fueron empleados para calcular la traza promedio del tensor ORP (en el límite de frecuencia $\omega=0$ para la geometría de equilibrio): 6-31G(d); aug-cc-pCVTZ [191]; y el conjunto de funciones gaussianas

(13s10p5d2f/8s4p1d) cercano al límite Hartree-Fock para la propiedad en estudio.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Hidrocarburos fluorados: acoplamiento nuclear indirecto flúor-flúor; bases localmente densas; implicaciones físicas.

4.1.1. Constantes de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín $^3J_{19F-19F}$.

Los resultados del estudio de LDBSs se presentan gráficamente en las Figuras 4.1-10, que muestran la desviación del acoplamiento total F-F y de las contribuciones PSO, SD y FC obtenidos con el LDBS dado respecto del resultado obtenido con el mayor LDBS consignado en el Cuadro 3.3. La contribución DSO no se incluye en las figuras debido a que la mayor desviación que presente es de 0.02 Hz, mientras que en la mayoría de los casos es menor que 0.01 Hz. Tampoco se incluye en las figuras la abreviatura que representa al conjunto de funciones de base para los átomos de flúor acoplados.

4.1.1.1. difluoroetino

El Cuadro 4.1 permite apreciar que la contribución negativa PSO constituye el término más importante para el acoplamiento F-F en el difluoroetino (1). Las contribuciones SD y FC son positivas en esta molécula, alcanzando respectivamente alrededor de 50 % y 10 % de la contribución PSO.

La Fig. 4.1 muestra los resultados del estudio de LDBSs. El uso de los conjuntos de funciones de base estandarizadas de valencia triple y doble Z en los átomos de carbono cambia los acoplamientos F-F en un máximo de 3 Hz mientras el número de funciones se reduce en 64, es decir un 35 %. Los cambios son mucho

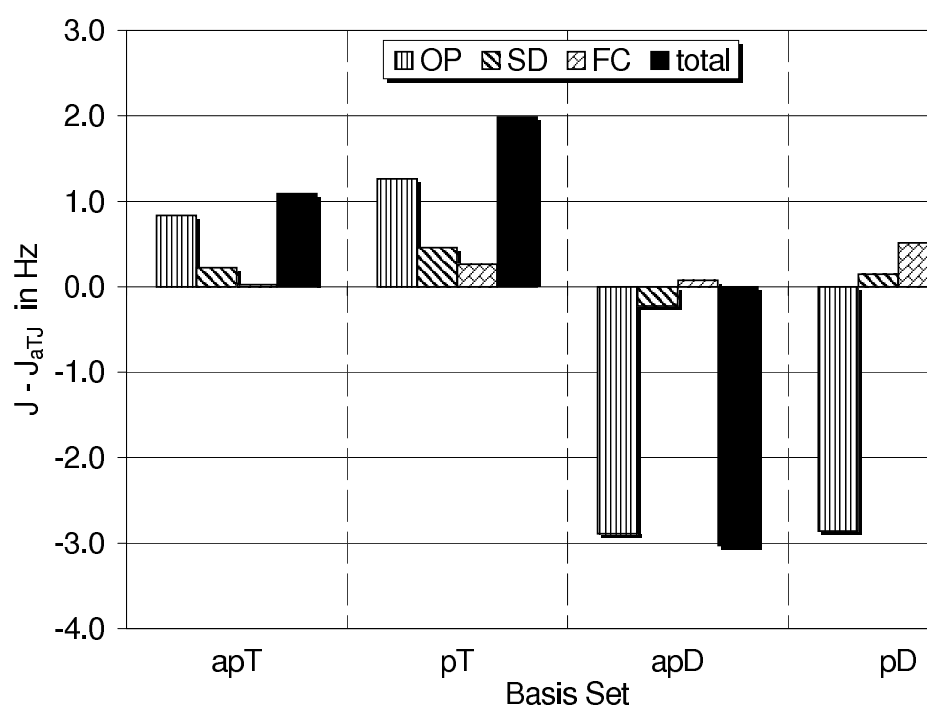


Figura 4.1: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en difluoroetino respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

Cuadro 4.1: Constantes de acoplamiento $^3J_{19F-19F}$ y sus cuatro contribuciones (en Hz) calculadas con el mejor conjunto de funciones de base para cada molécula estudiada (ver Cuadro 3.3) en nivel SOPPA con geometría MP2/cc-pVTZ.

Comp.	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	J	Exp.
(1)	-1.82	-54.64	28.39	6.55	-21.52	2.1 ^a
(2)	-1.77	-143.27	22.69	-11.28	-133.62	-132.7 ^b
(3)	-1.70	-134.90	18.44	-12.02	-130.18	
(4)	-0.42	-38.44	24.21	0.58	-14.06	-18.7 ^c
(5)	-0.21	-29.50	22.31	0.96	-6.43	
(6)	-1.55	-39.18	14.34	-10.54	-36.93	-30.0 ^d
(7)	-1.50	-29.23	15.13	-12.22	-27.82	
(8)	0.19	-12.60	8.94	35.80	32.32	
(9)	0.35	-18.73	7.37	40.25	29.24	

^aRef. [68, 193].

^bRef. [69].

^cRef. [70].

^dEstimado [71].

más importantes para la contribución PSO que para FC y SD. Es interesante notar que empleando los conjuntos de funciones de base apT o pT en el carbono se incrementa en ~ 1 Hz la contribución PSO, la cual se reduce en ~ 3 Hz cuando se emplean los conjuntos de funciones de base apD y pD. Las funciones difusas que los conjuntos de funciones de base apT y apD adicionan a los átomos de carbono no resultan importantes para el acoplamiento F-F en el difluoroetino. El LDBS apTJ/pT (aug-cc-pVTZ-J en los átomos de flúor y cc-pVTZ en los átomos de carbono) reproduce considerablemente bien cada contribución respecto del cálculo con la base más completa. (En cuanto al resultado experimental disponible, se ha mencionado en trabajos anteriores la gran diferencia que presenta respecto del resultado de cálculos SOPPA [37] y semiempíricos [72], lo que se ha explicado como una fuerte dependencia del acoplamiento respecto de las distancias de enlace [193]).

4.1.1.2. *trans*-1,2-difluoroeteno y *trans*-1,2-difluoropropeno

La contribución negativa PSO es notablemente predominante en los *trans*-1,2-difluoroalquenos (2) y (3), como puede apreciarse en el Cuadro 4.1, mientras las contribuciones SD y FC alcanzan respectivamente alrededor de 16 % y 8 % de aquella. La contribución FC es negativa como es usual en los acoplamientos *trans*

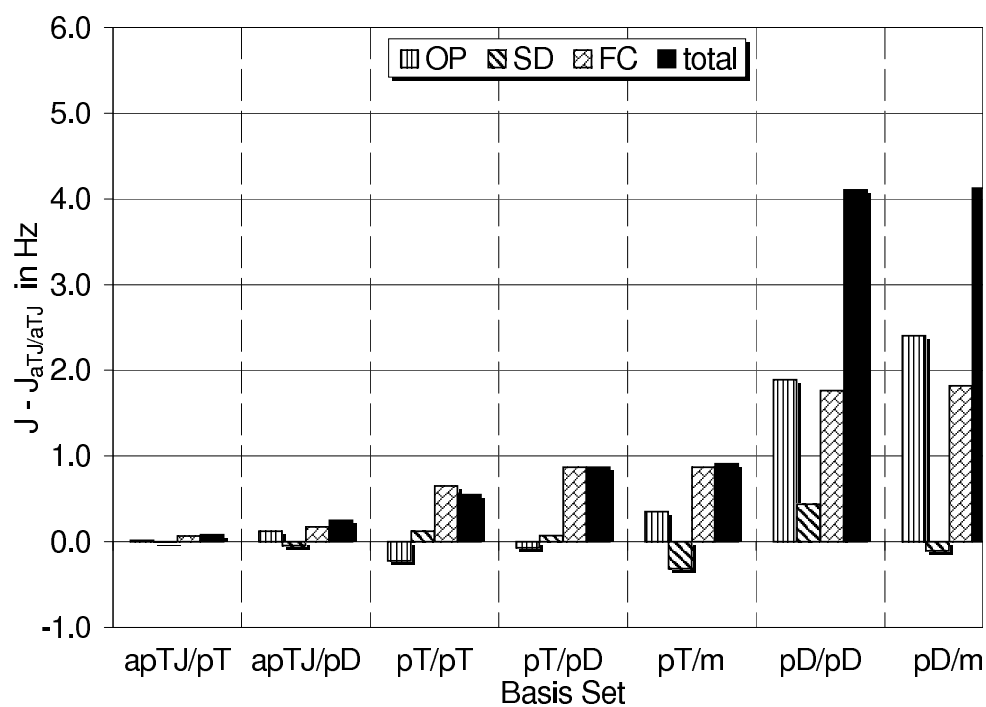


Figura 4.2: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *trans*-1,2-difluoroeteno respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/apTJ. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

y *app*.

Puede verse en la Fig. 4.2 que aunque la contribución PSO es fuertemente predominante, es la contribución FC quien resulta más influenciada por la elección del conjunto de funciones de base para los átomos no acoplados en *trans*-1,2-difluoroeteno (2). Sólo cuando se reduce el conjunto de funciones de base para los átomos de carbono al nivel cc-pVDZ (LDBS apTJ/pD/pD), el cambio en la contribución PSO (1.9 Hz) resulta mayor que el cambio en la contribución FC (1.8 Hz) y la variación en el acoplamiento total excede 4 Hz. De forma similar, se observan mayores cambios en las contribuciones PSO y SD cuando se aplica la base mínima a los átomos de hidrógeno (LDBS apTJ/pT/m). Sin embargo, las variaciones en las contribuciones PSO y SD aproximadamente se cancelan, por lo que el cambio en el acoplamiento total resulta casi idéntico con la aplicación de los LDBSs apTJ/pT/pD y apTJ/pT/m, manteniéndose < 1 Hz.

Aplicando el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ-J para los átomos de flúor, cc-pVTZ para los átomos de carbono y cc-pVDZ para los de hidrógeno (LDBS apTJ/pT/pD) es posible reproducir cada contribución al acoplamiento F-F sin pérdida considerable de exactitud (< 1 Hz) mientras se reduce el tamaño del conjunto de funciones de base en 62 funciones o 28 %.

Pasando a *trans*-1,2-difluoropropeno (3) en el Cuadro 4.1 es posible notar que el grupo metilo induce sólo leves cambios en la constante de acoplamiento *trans*-F-F respecto de los resultados obtenidos para la molécula anterior: los valores absolutos de las contribuciones PSO y SD se reducen mientras la contribución FC se vuelve numéricamente mayor.

El estudio de LDBSs en *trans*-1,2-difluoropropeno, Fig. 4.3, apuntó principalmente a investigar el efecto del conjunto de funciones de base aplicado en el átomo de carbono del grupo metilo. Se utilizó la base mínima para los átomos de hidrógeno del grupo metilo en todos los cálculos. La reducción del conjunto de funciones de base para el átomo de hidrógeno del vinilo desde cc-pVDZ a la base mínima introduce cambios insignificantes del orden de 0.1 Hz, por lo que se utilizó esta última para todos los cálculos. De modo similar, resultan leves los cambios en la constante de acoplamiento cuando se reduce a cc-pVTZ el conjunto de funciones de base para los átomos de carbono doblemente enlazados. Sin embargo, la aplicación del conjunto mínimo de funciones de base en el átomo de carbono del grupo metilo (LDBS apTJ/pT/[m/m]/m) produce importantes cambios en las contribuciones PSO, SD y FC y una variación total de ~ 4 Hz, mientras el conjunto de funciones de base cc-pVDZ aplicado a tales átomos (LDBS apTJ/pT/[pD/m]/m) da buenos resultados para cada contribución y una variación total de 1.3 Hz reduciendo el tamaño del conjunto de funciones de base un 29 %,

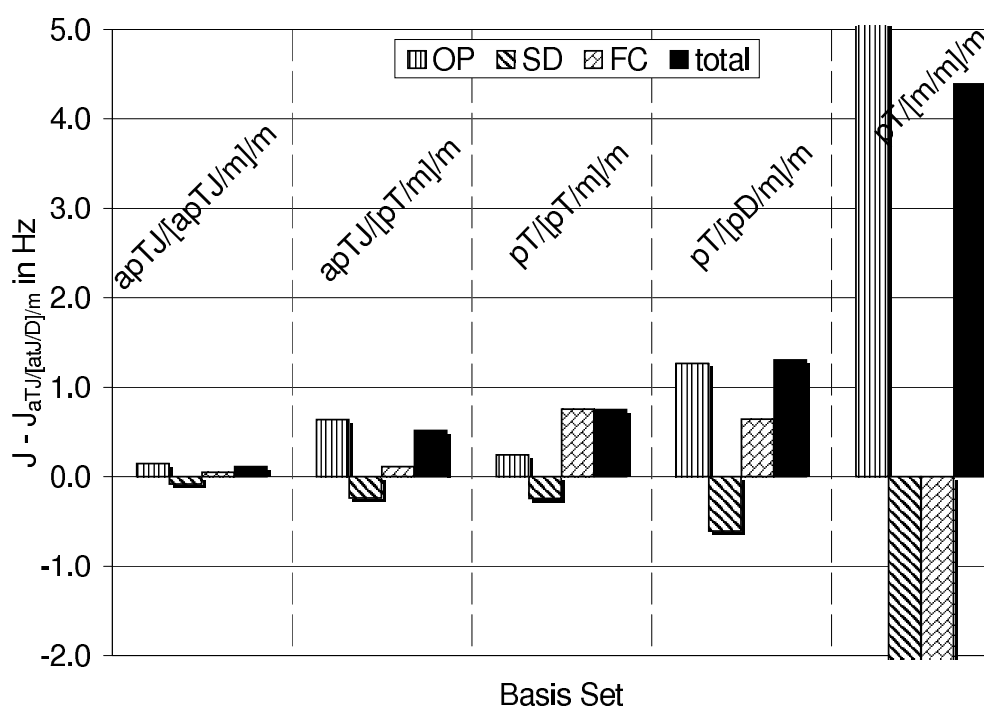


Figura 4.3: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *trans*-1,2-difluoropropeno respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

68 funciones, respecto del conjunto de funciones apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m.

4.1.1.3. *cis*-1,2-difluoroeteno y *cis*-1,2-difluoropropeno

Las contribuciones DSO y PSO y el valor total de las constantes de acoplamiento F-F en *cis*-1,2-difluoroeteno (4) y *cis*-1,2-difluoropropeno (5) son negativos, mientras las contribuciones SD y FC son positivos, como puede verse en el Cuadro 4.1. Las contribuciones PSO y SD son del mismo orden de magnitud, mientras que la contribución FC es cercana a cero en ambas moléculas.

El estudio de bases para *cis*-1,2-difluoroeteno (4), Fig. 4.4, muestra que los átomos de hidrógeno resultan bien descriptos con el conjunto de funciones de base cc-pVDZ (LDBSs apTJ/apTJ/pD, apTJ/apT/pD o apTJ/pT/pD), mientras con el conjunto mínimo de funciones de base los cambios en la contribución PSO y en el acoplamiento total F-F resultan de aproximadamente -3 Hz (LDBSs apTJ/apTJ/m, apTJ/apT/m o apTJ/pT/m). Es interesante notar que todos los cálculos con el conjunto mínimo de funciones de base en los átomos de hidrógeno dan mayores variaciones en los acoplamientos totales F-F para los isómeros *cis* que para los isómeros *trans*.

La aplicación del conjunto de funciones de base cc-pVTZ a los átomos de carbono produce cambios principalmente en las contribuciones SD y FC, mientras el conjunto de funciones aug-cc-pVDZ aplicado a los mismos átomos produce grandes cambios en la contribución PSO que se reduce parcialmente por el cambio ahora negativo en la contribución SD. Los cambios en la contribución FC son levemente menores con el conjunto de funciones aug-cc-pVDZ. Las variaciones en la constante total de acoplamiento F-F son similares en ambos casos (~ 1 Hz). De todos modos, el conjunto de funciones de base cc-pVTZ resulta preferible para los átomos de carbono (LDBS apTJ/pT/pD), ya que produce menores cambios en las contribuciones individuales.

Los cálculos de la constante de acoplamiento F-F para *cis*-1,2-difluoropropeno (5) sufren inestabilidades de triplete cuando se aplica el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ-J a los átomos de carbono doblemente enlazados (LDBSs apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m, apTJ/apTJ/[apTJ/m]/m, apTJ/apTJ/[pT/m]/m). Se escogió entonces como referencia el conjunto de funciones de base apTJ/pT/[pT/m]/m. En el Cuadro 4.1 pueden verse los cambios que el grupo metilo induce en la constante de acoplamiento *cis*-F-F: los valores absolutos de las contribuciones PSO y SD se reducen mientras la contribución FC se vuelve mayor. Sin embargo, como los cambios en FC y SD son bastante pequeños y de signos opuestos, la variación en el acoplamiento total se debe predominantemente a la contribución PSO.

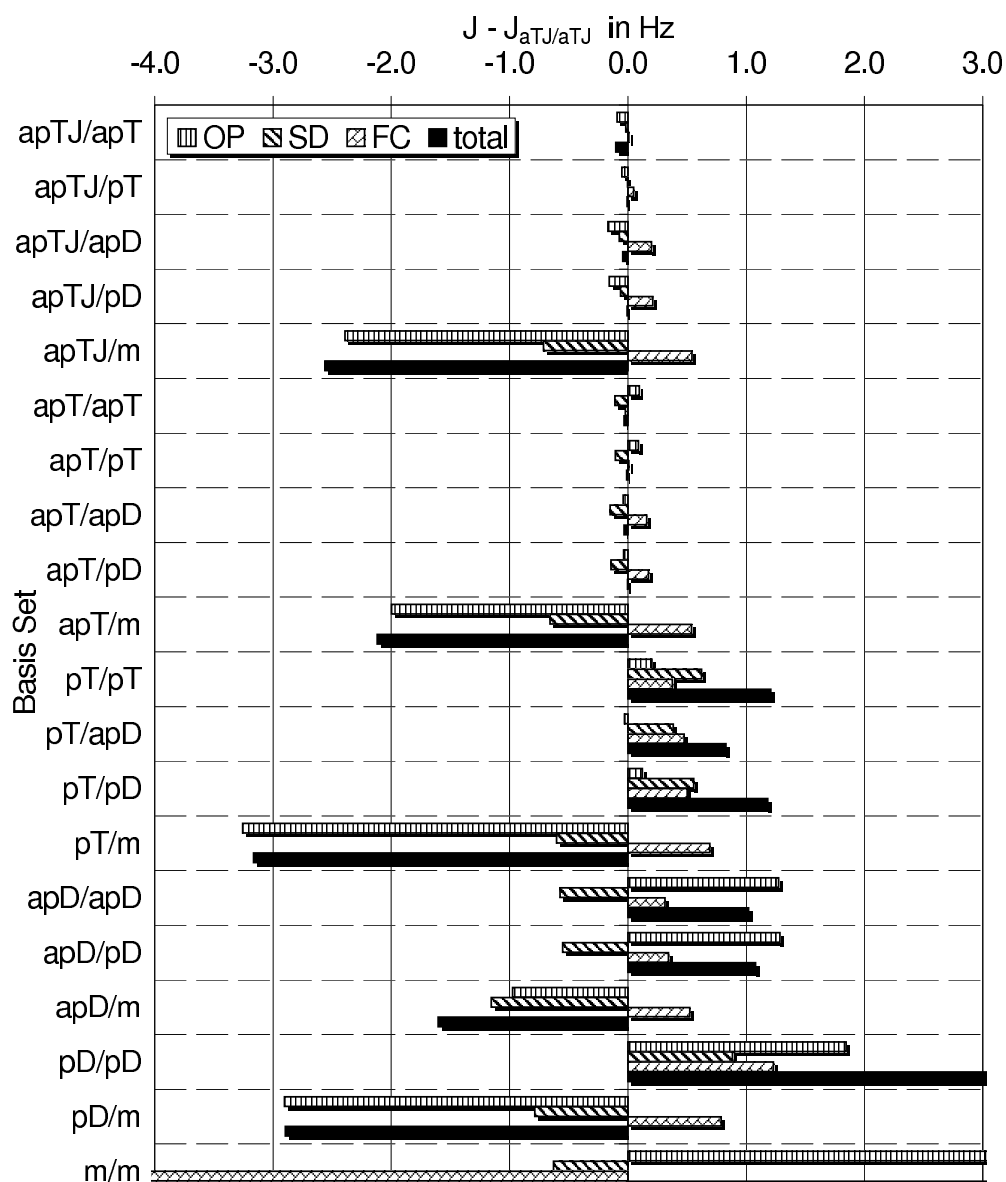


Figura 4.4: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *cis*-1,2-difluoroetano respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/apTJ. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

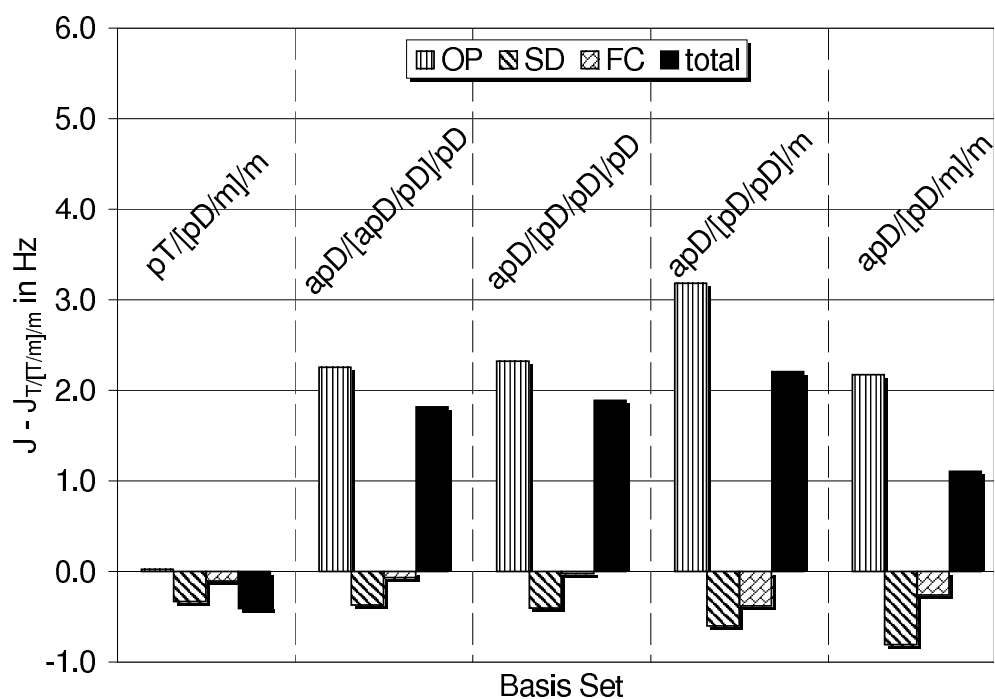


Figura 4.5: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *cis*-1,2-difluoropropeno respecto del conjunto de funciones de base apTJ/pT/[pT/m]/m. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

La Figura 4.5 muestra que la mejor descripción general de la constante de acoplamiento se obtiene con la aplicación de cc-pVTZ en los átomos de carbono doblemente enlazados, cc-pVDZ en el átomo de carbono del grupo metilo y la base mínima en todos los átomos de hidrógeno (LDBS apTJ/pT/[pD/m]/m), el mismo conjunto de funciones de base que resultara óptimo para el isómero *trans*.

4.1.1.4. *app*-1,2-difluoroetano y *app*-1,2-difluoropropano

Hay varias similitudes entre las constantes de acoplamiento F-F de los compuestos *antiperiplanar*-1,2-difluoroalcanos, (6) y (7), y los *trans*-1,2-difluoroalquenos correspondientes, (2) y (3). El signo se mantiene igual para las cuatro contribuciones: SD positivo y las demás contribuciones y la constante total de acoplamiento negativas. Más aún: las contribuciones FC son casi idénticas, por lo que no dependen del carácter del enlace C-C en el camino de acoplamiento. Las contribuciones SD y PSO son menores en *app*-1,2-difluoroalcanos: la contribución SD es de aproximadamente 2/3 y la contribución PSO cercana a 1/4 de los valores para los *trans*-1,2-difluoroalquenos. Las contribuciones FC y SD son muy similares en valor absoluto pero de diferentes signos y la constante total de acoplamiento resulta muy cercana en su valor a la contribución PSO. La introducción del grupo metilo en *app*-1,2-difluoropropano (7) lleva nuevamente a una reducción en el valor absoluto de la contribución PSO y mucho más pequeño incremento en el valor absoluto de las contribuciones FC y SD.

En la Fig. 4.6 para *app*-1,2-difluoroetano (6) puede verse que es suficiente describir cada átomo de hidrógeno con el conjunto de funciones de base cc-pVDZ (LDBS apTJ/pT/pD), mientras con la base mínima en los átomos de hidrógeno (LDBS apTJ/pT/m) la contribución FC cambia en más de 1 Hz. De todos modos, el cambio en la constante total de acoplamiento es mucho menor que 1 Hz debido a cancelación de errores. Los átomos de carbono resultan bien descriptos con el conjunto de funciones cc-pVTZ (LDBS apTJ/pT/pD). Con este LDBS es posible reducir el tamaño del conjunto de funciones de base en 68 funciones (28 %) sin pérdida considerable de exactitud (< 1 Hz). La aplicación de menores conjuntos de funciones a los átomos de carbono (LDBS apTJ/pD/pD) conduce a errores mayores en la contribución FC y en la constante total de acoplamiento (~ 2 Hz). Las funciones difusas que incluyen los conjuntos de funciones de base aumentados no resultan necesarias para describir las densidades electrónicas alrededor de los átomos de carbono en esta molécula.

Para el compuesto *antiperiplanar* de 1,2-difluoropropano (7) se estudió nuevamente la influencia del conjunto de funciones de base aplicado en el átomo de carbono del grupo metilo. Se utilizó la base mínima para todos los átomos de

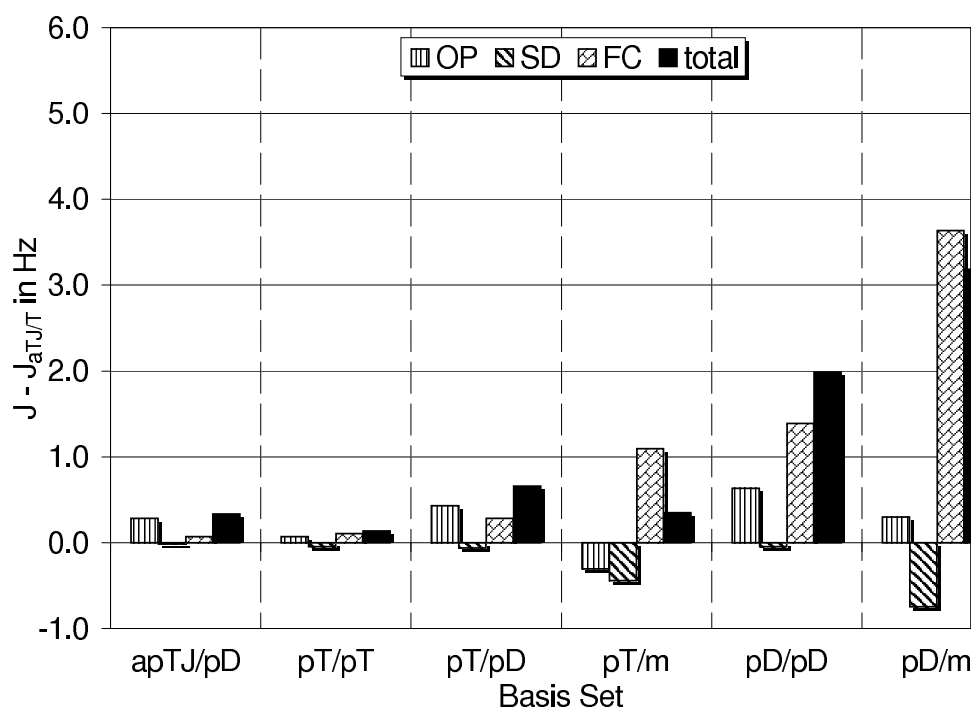


Figura 4.6: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *antiperiplanar*-1,2-difluoroetano respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/pT. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

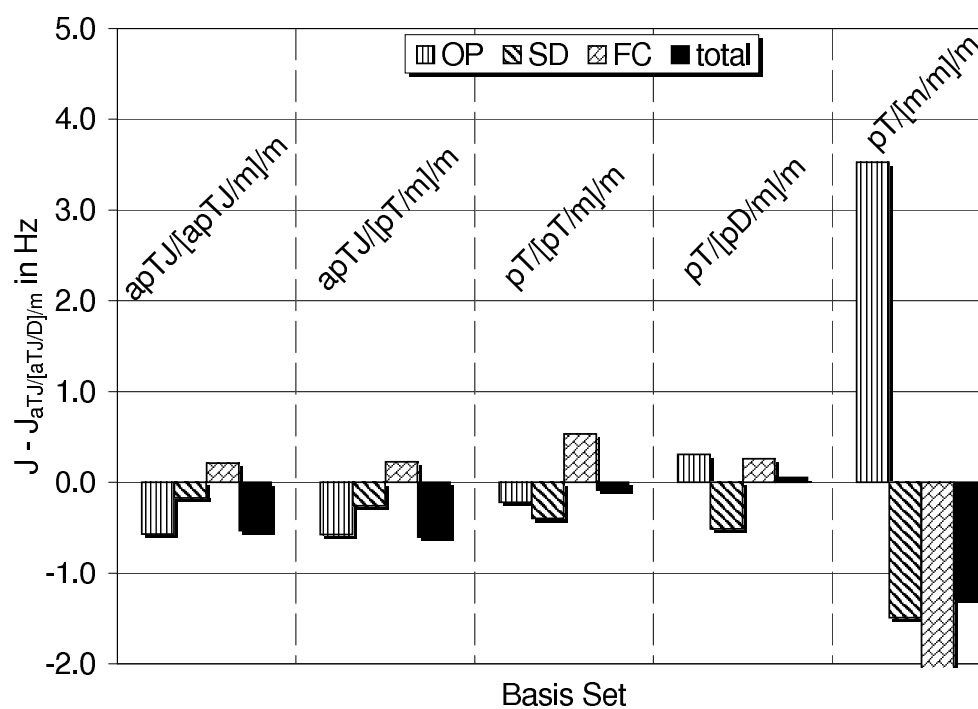


Figura 4.7: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *antiperiplanar*-1,2-difluoropropano respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

hidrógeno, excepto en el cálculo de referencia en que se aplicó el conjunto de funciones cc-pVDZ para los hidrógenos 5H, 6H y 7H. El resultado, que se muestra en la Fig. 4.7, es análogo al de *trans*-1,2-difluoropropeno (3). La densidad electrónica alrededor del átomo de carbono del grupo metilo, aunque se encuentra fuera del camino de acoplamiento F-F, no resulta apropiadamente descripta con el conjunto mínimo de funciones de base. Este último cálculo (LDBS apTJ/pT/[m/m]/m) no reproduce bien las contribuciones PSO, SD y FC. De todos modos, debido a cancelación de errores el cambio en la constante total de acoplamiento es sólo -1.3 Hz. La aplicación del conjunto de funciones cc-pVDZ en el carbono del grupo metilo (LDBS apTJ/pT/[pD/m]/m) permite buena reproducción de todas las contribuciones al tiempo que reduce el tamaño del conjunto de funciones de base en 76 funciones (31 %) respecto del cálculo más completo.

Una comparación de las Figuras 4.2 y 4.6 o 4.3 y 4.7 permite apreciar que los cambios en la contribución FC y frecuentemente en la contribución PSO debido a menores conjuntos de funciones de base resultan generalmente menores en alcanos que en alquenos.

4.1.1.5. *spp*-1,2-difluoroetano y *spp*-1,2-difluoropropano

Una notable diferencia respecto de las moléculas hasta aquí estudiadas es que la contribución FC predomina fuertemente en los *synperiplanar*-1,2-difluoroalcanos (8) y (9). Resulta destacable que dicha contribución es 40-50 veces mayor que en los correspondientes difluoroalquenos (4) y (5), mientras no se encontraron diferencias significativas entre los *app*-1,2-difluoroalcanos (6) y (7) y los correspondientes *trans*-1,2-difluoroalquenos (2) y (3). La contribución negativa PSO es la segunda en importancia. Sin embargo, la constante total de acoplamiento es muy similar a la contribución FC, ya que las contribuciones PSO y SD son del mismo orden de magnitud y signos opuestos.

La Figura 4.8 muestra que la base mínima aplicada en los átomos de hidrógeno produce mayores errores en las contribuciones PSO y FC de 1,2-difluoroetano en conformación *synperiplanar* (8) que en *antiperiplanar* (6). Análoga diferencia se encontró entre los acoplamientos *trans* y *cis* de los difluoroalcanos (2) y (4), lo que indica una diferencia en el camino de acoplamiento. Pero con el conjunto de funciones cc-pVDZ aplicado en los átomos de hidrógeno (LDBSs apTJ/apTJ/pD, apTJ/pT/pD, apTJ/apD/pD) se obtienen buenos resultados.

Los átomos de carbono resultan bien descriptos con el conjunto de funciones de base cc-pVTZ, que arroja un valor de acoplamiento F-F casi idéntico al que resulta de la aplicación del mayor conjunto de funciones en dichos átomos. Sin embargo, el tamaño del conjunto de funciones puede reducirse aún más mediante

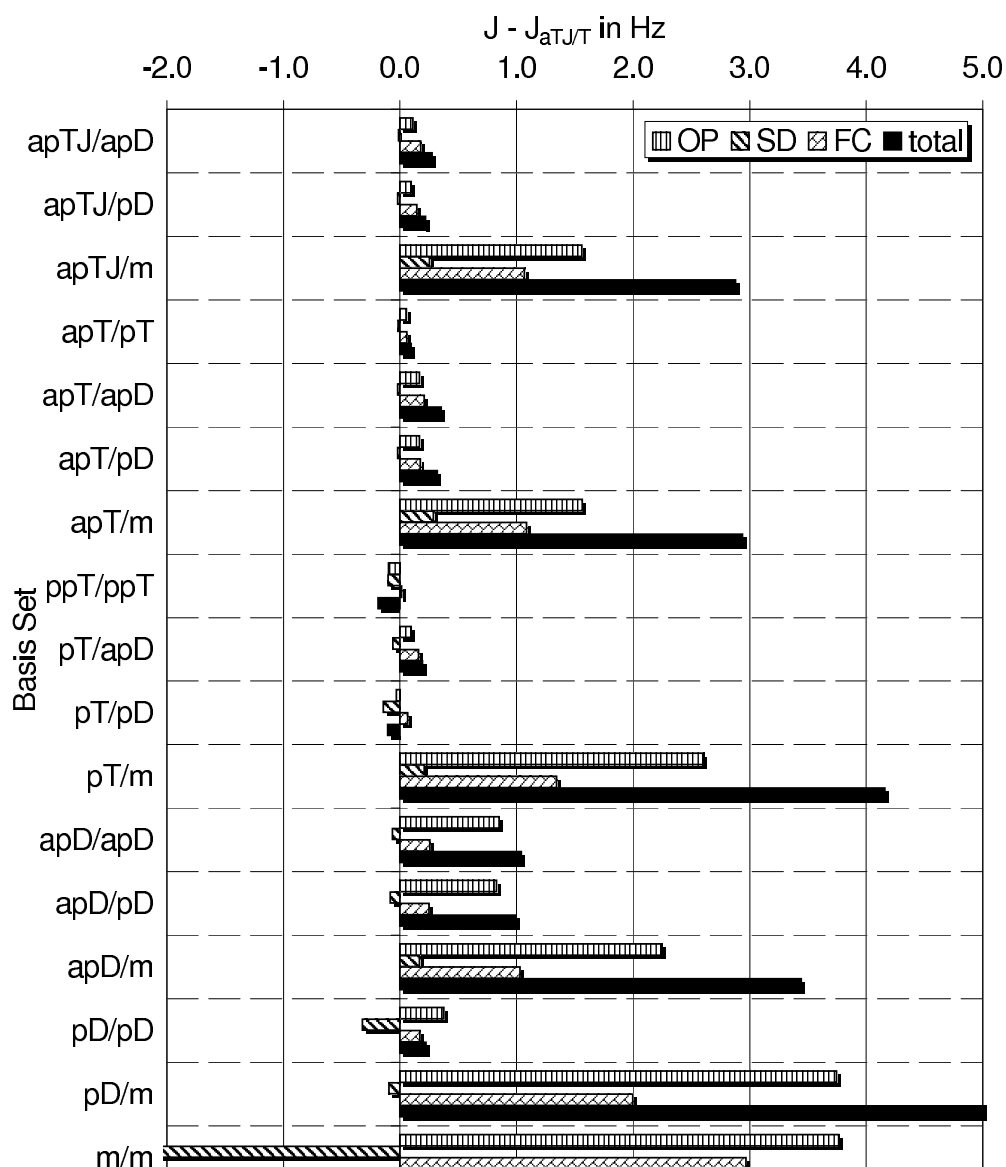


Figura 4.8: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *synperiplanar*-1,2-difluoroetano respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/pT. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

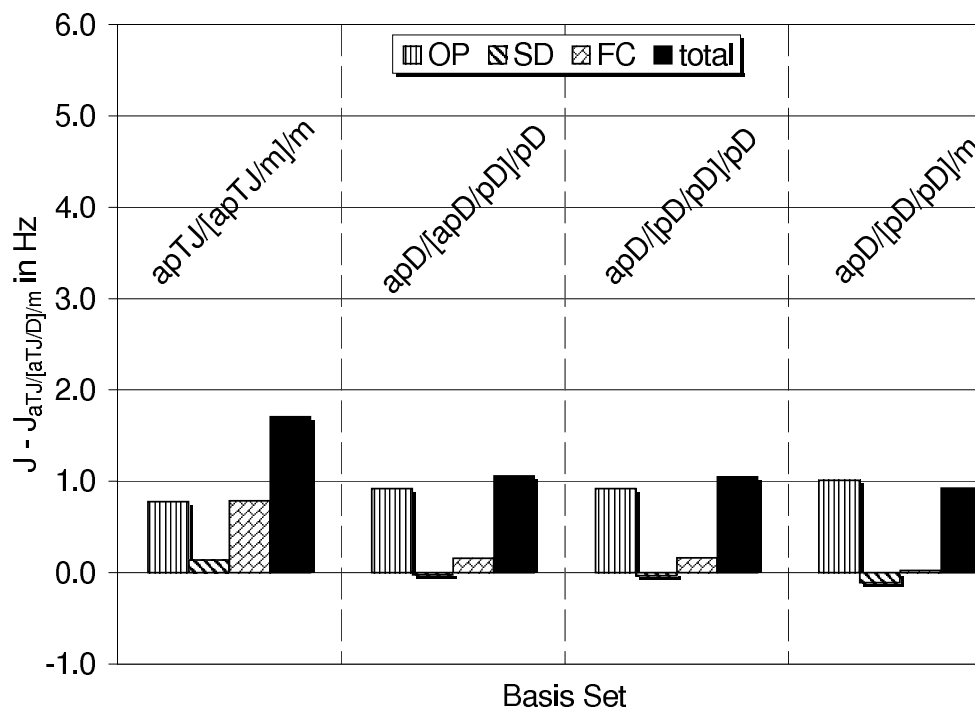


Figura 4.9: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *synperiplanar*-1,2-difluoropropano respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

la aplicación de aug-cc-pVDZ en los átomos de carbono (LDBS apTJ/apD/pD). Aunque el error en la contribución PSO se incrementa en este caso, la variación en la constante total de acoplamiento es sólo de 1 Hz.

La aplicación de la base mínima en los átomos de hidrógeno no pertenecientes al grupo metilo conduce también en *spp*-1,2-difluoropropano (9) a un error considerable, como puede verse en la Figura 4.9. Se ha realizado por ello el estudio de bases en dos series: una para cc-pVDZ en los átomos de hidrógeno no pertenecientes al metilo, Fig. 4.9, y otra para la base mínima aplicada en tales átomos, Fig. 4.10. En el último caso se escogió el LDBS apTJ/apTJ/[apTJ/m]/m como referencia. De esta manera pudo estudiarse la influencia del conjunto de funciones de base aplicado en los átomos de carbono. Se concluyó que el conjunto de funciones cc-pVDZ es suficientemente bueno para describir los átomos de carbono del grupo metilo, mientras el conjunto mínimo de funciones provoca considerables cambios en las contribuciones PSO y FC, que sin embargo se cancelan parcialmente (Fig. 4.10). En segundo lugar, la aplicación de la base mínima en los átomos

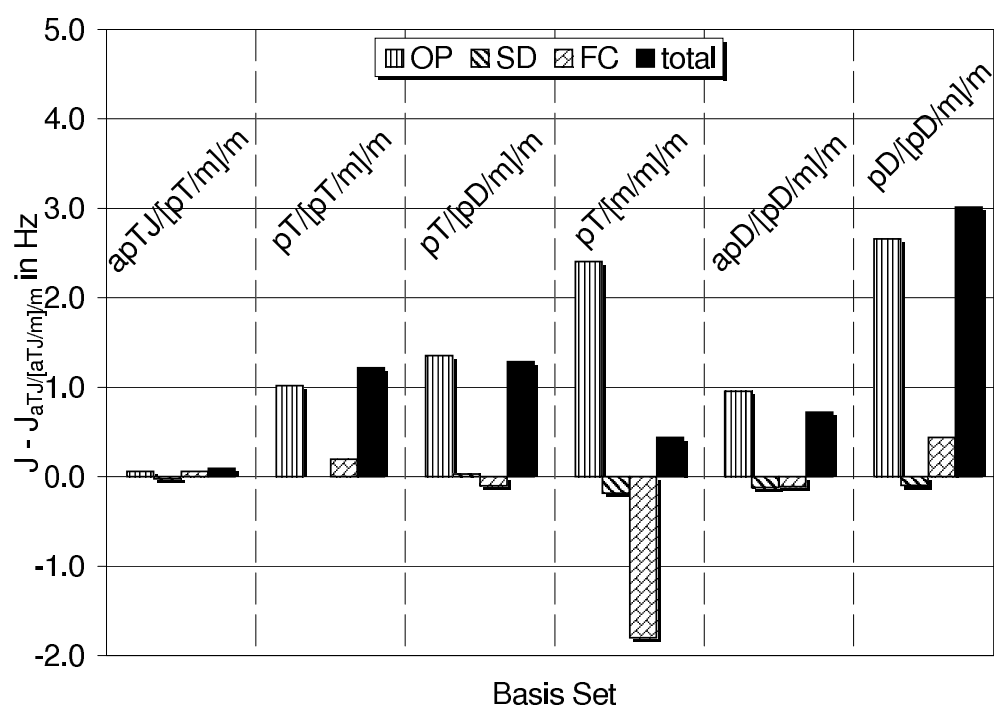


Figura 4.10: Variación (en Hz) de la constante de acoplamiento F-F y sus contribuciones en *synperiplanar*-1,2-difluoropropano respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/[pT/m]/m. El conjunto de funciones de base apTJ se utilizó para los átomos de flúor en todos los cálculos, y sólo las bases para los átomos no acoplados se especifican en el eje correspondiente.

Cuadro 4.2: Errores en las constantes de acoplamiento F-F y reducción en el número de funciones de base obtenidos con diversos LDBSs respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/apTJ para difluoroetano (1) y los 1,2-difluoroalcanos (2) y (4), y respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/pT para los 1,2-difluoroalcanos (6) y (8), mediante cálculos SOPPA.

	apTJ/pT/pD		apTJ/pT/m		apTJ/pD/pD		apTJ/pD/m	
	Hz	%	Hz	%	Hz	%	Hz	%
(1)	2.0	17			2.2	35		
(2)	0.9	28	0.9	31	4.1	42	4.1	46
(4)	1.2	28	-3.2	31	4.0	42	-2.9	46
(6)	0.7	28	0.4	35	2.0	42	3.2	48
(8)	-0.1	28	4.2	35	0.2	42	5.7	48

de hidrógeno del grupo metilo no produce efectos significativos.

4.1.2. Implicaciones físicas.

Del análisis de LDBSs desarrollado en las secciones previas, es posible además obtener información acerca de qué partes de la estructura electrónica resultan relevantes o irrelevantes para la transmisión del acoplamiento nuclear indirecto espín-espín en cada molécula estudiada.

Para *trans*-1,2-difluoroetano (2) y *antiperiplanar*-1,2-difluoroetano (6), dos buenos LDBSs consisten en aug-cc-pVTZ-J para los átomos de flúor, cc-pVTZ para los átomos de carbono y cc-pVDZ o la base mínima para los átomos de hidrógeno (LDBS apTJ/pT/pD o apTJ/pT/m). Estos conjuntos de funciones de base conducen a un error menor que 1 Hz (ver Cuadro 4.2). Ellos aseguran un tratamiento adecuado de la cúspide de la función de onda en el sitio de los núcleos de flúor y una buena descripción de los orbitales de valencia de los átomos de flúor acoplados, aún lejos de los núcleos, debido a la presencia de cuatro funciones *very tight* tipo s y a las numerosas funciones difusas y de polarización en el conjunto de funciones aug-cc-pVTZ-J. Una buena descripción de los orbitales de valencia para los átomos de carbono es asegurada por la aplicación del conjunto de funciones cc-pVTZ, aunque este conjunto no contiene funciones *tight* o difusas adicionales. Los átomos de hidrógeno pueden ser adecuadamente descriptos con el conjunto de funciones de base cc-pVDZ o aún con la base mínima consistente en una función s.

Este análisis muestra que para obtener una reproducción cuantitativa del acoplamiento *trans* F-F es necesario describir apropiadamente los orbitales del core

Cuadro 4.3: Errores en las constantes de acoplamiento F-F y reducción en el número de funciones de base obtenidos con diversos LDBSs respecto del conjunto de funciones de base apTJ/apTJ/[apTJ/pD]/m para *trans*-1,2-difluoropropeno (3) y *antiperiplanar*-1,2-difluoropropano (7), mediante cálculos SOPPA.

Comp.	apTJ/pT/[pD/m]/m		apTJ/pT/[m/m]/m	
	Hz	%	Hz	%
(3)	1.3	29	4.4	32
(7)	0.1	31	-1.3	34

de los átomos de flúor acoplados y los orbitales de valencia de todo el sistema F-C-C-F o F-C=C-F. Esto sugiere que el acoplamiento J es transmitido, en ambos sistemas, principalmente via electrones del core y de valencia de los átomos de flúor acoplados y electrones de valencia de los átomos intermedios. Los orbitales de los átomos de hidrógeno, situados en la región de los *backloops* de los enlaces simples C-F, juegan un papel de menor importancia en la reproducción cuantitativa del acoplamiento *trans* F-F (lo que concuerda con hallazgos previos).

Mediante un análisis similar de los resultados para *trans*-1,2-difluoropropeno (3) y *antiperiplanar*-1,2-difluoropropano (7) (ver Cuadro 4.3) puede verse que las implicaciones expuestas siguen siendo válidas cuando el LDBS es apTJ/pT/[pD/m]/m. Sin embargo, se ha podido apreciar en las Figs. 4.3 y 4.7 que para una reproducción cuantitativa del acoplamiento F-F es necesario describir al átomo de carbono del sustituyente CH₃ con un conjunto de funciones mayor que el mínimo. En ambos casos se utilizó el conjunto de funciones de base cc-pVDZ.

Por otro lado, una reproducción cuantitativa de los acoplamientos F-F en *cis*-1,2-difluoroeteno (4) y *synperiplanar*-1,2-difluoroetano (8) se obtiene sólo cuando el conjunto de funciones de base en los átomos de hidrógeno es al menos de valencia doble Z (ver Cuadro 4.2 y Figs. 4.4 y 4.8). Este esquema de LDBS muestra la necesidad de describir apropiadamente no sólo los orbitales de core y valencia de los átomos de flúor acoplados con el conjunto de funciones aug-cc-pVTZ-J y los orbitales de valencia de los átomos de carbono con el conjunto de funciones cc-pVTZ, sino también los orbitales de los átomos de hidrógeno que se encuentran en la región de los *backloops* de los enlaces simples F-C. Esto sugiere que el mecanismo principal de transmisión del acoplamiento se encuentra levemente corrido hacia los átomos de hidrógeno y alejado, por tanto, levemente de la estructura principal F-C-C-F o F-C=C-F.

Cuadro 4.4: Energía electrónica total E_{total} (en hartrees) y Energía de interacción electrónica E_I (en kcal/mol) de las cadenas moleculares, calculadas en nivel MP2/cc-pVTZ (sin *counterpoise correction*).

tamaño del agregado n	(HCN) $_n$ E_{total}	E_I	(HNC) $_n$ E_{total}	E_I
1	-93.25359		-93.22497	
2	-186.51514	-4.99	-186.46282	-8.08
3	-279.77847	-11.11	-279.70422	-18.39
4	-373.04242	-17.61	-372.94698	-29.55
5	-466.30663	-24.27	-466.19036	-41.10
6	-559.57096	-31.01	-559.43405	-52.85

4.2. Complejos lineales (HCN) $_n$ y (HNC) $_n$, $n=1-6$: energías de interacción; aspectos geométricos; acoplamientos nucleares espín-espín intra- e inter-moleculares; efectos cooperativos.

4.2.1. Energías de interacción.

La energía electrónica total E_{total} y la energía de interacción E_I de los complejos se muestran en el Cuadro 4.4. Los resultados obtenidos para la energía total concuerdan con los calculados por Chen *et al.* a nivel DFT-B3LYP/6-311+G(2d,p) [90], mientras los obtenidos para la energía de interacción concuerdan con los calculados a nivel MP2/6-311++G(d,p) por Rivelino *et al.* [91].

Para conocer el efecto cooperativo se mide la diferencia entre la energía de interacción de una cadena molecular y la energía de interacción de tal cadena sin una de las moléculas interactuantes. Cuando esta diferencia crece en valor absoluto con el tamaño del agregado, existe efecto cooperativo. Es posible observar en la Figura 4.11 que, para (HNC) $_n$, el valor de E_I muestra en el último enlace de hidrógeno del hexámero un incremento mayor al 45 % en comparación con el valor obtenido para el dímero.

Los efectos cooperativos en las energías de interacción E_I resultan más evidentes en los agregados (HNC) $_n$, lo que puede deberse a que sus distancias de enlaces EH son menores que las de los agregados (HCN) $_n$. La Figura 4.12 muestra que se obtiene una correlación lineal exacta entre las energías de interacción E_I para ambos agregados, (HCN) $_n$ y (HNC) $_n$, al considerar cada par de valores correspondientes a un mismo valor de n . Esto denota notable similitud en el

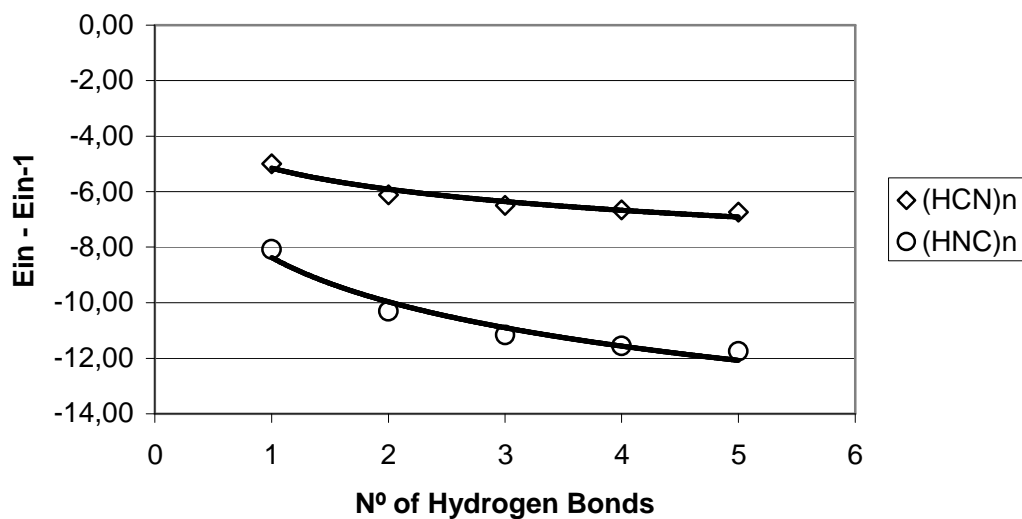


Figura 4.11: Incremento de la energía de interacción E_I respecto del número de enlaces de hidrógeno. Curvas ajustadas: para los agregados $(HNC)_n$, $(E_{In} - E_{In-1}) = -2.3045 \times \ln(\text{no. enlaces EH}) - 8.364$ con $R^2 = 0.9582$; y para los agregados $(HCN)_n$, $(E_{In} - E_{In-1}) = -1.0966 \times \ln(\text{no. enlaces EH}) - 5.1528$ con $R^2 = 0.94$.

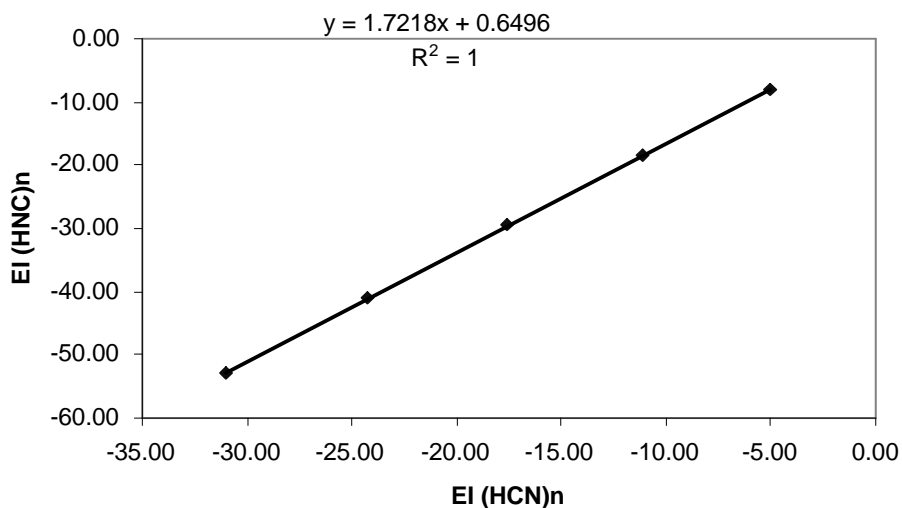


Figura 4.12: Energía de interacción E_I de los agregados $(HCN)_n$ (kcal mol^{-1}) respecto de E_I de los agregados $(HNC)_n$ (kcal mol^{-1}). La regresión lineal correspondiente se muestra en la figura.

comportamiento de ambos sistemas electrónicos, mientras que la pendiente indica cuál de los complejos presenta mayor efecto cooperativo.

4.2.2. Aspectos geométricos.

Las longitudes experimentales de enlace en HCN son $r_{(CN)}=1.153\text{\AA}$ y $r_{(HC)}=1.065\text{\AA}$. Puede apreciarse en el Cuadro 4.5 la proximidad de los resultados obtenidos en este trabajo respecto de tales valores experimentales (y puede verse además que resultan más cercanos a los correspondientes valores experimentales que los obtenidos en las referencias [88] y [113]). Sin embargo, la longitud experimental del enlace de hidrógeno en el dímero $(\text{HCN})_2$, $r_{(N...H)}=2.229\text{\AA}$ [114], fue mejor reproducida en nivel DFT [90]. En general, los cálculos realizados para este trabajo en nivel MP2 (Cuadro 4.5) arrojan menores valores que los obtenidos con cálculo DFT [90] para las longitudes de enlace $r_{(HC)}$, $r_{(N...H)}$ en $(\text{HCN})_n$, y $r_{(HN)}$, $r_{(C...H)}$ en $(\text{HNC})_n$.

Como se ha observado previamente [88-91], los efectos del enlace de hidrógeno en los parámetros geométricos de las moléculas individuales son: alargamiento del enlace donador de H (HC y HN) y acortamiento del enlace que involucra al aceptor (CN y NC). El efecto cooperativo se observa claramente en la longitud de todos los enlaces de hidrógeno, que se acorta con el aumento del tamaño del agregado (Cuadro 4.5). El enlace de hidrógeno ubicado en el centro de la cadena de moléculas evidencia con mayor intensidad tal efecto. Se obtiene aceptable correlación lineal ($R^2=0.995$, con $R_{HB}(\text{HNC})_n=1.4316R_{HB}(\text{HCN})_n-1.0916$) al comparar las 15 distancias intermoleculares correspondientes en las dos series de agregados.

4.2.3. Acoplamientos nucleares espín-espín intramoleculares.

Las constantes de acoplamiento intramoleculares se muestran en el Cuadro 4.6.

El efecto de las otras moléculas de la cadena sobre un determinado acoplamiento intramolecular J es un incremento en valor absoluto, lo que puede considerarse como el efecto cooperativo sobre los acoplamientos.

Puede notarse también que cada uno de estos acoplamientos converge a un valor constante con el aumento en tamaño del agregado. Es decir que comparando los valores de la constante de acoplamiento intramolecular ${}^mJ(X,Y)$ ($m=1$ o 2) obtenidos para determinada unidad de la cadena, se observa que $\Delta^mJ(X,Y)_{i+1,i}$ tiende a cero según crece el tamaño total del agregado $i+1$. Por ejemplo: considerando la primera unidad de la cadena, $\Delta^1J(N,C)_{2,1}=2.9\text{ Hz}$, $\Delta^1J(N,C)_{3,2}=0.6$

Cuadro 4.5: Longitudes de enlace (en Å) de los agregados moleculares, calculadas en nivel MP2/cc-pVTZ frozen core.

tamaño del agregado n (posición en la cadena)	(HCN) $_n$			(HNC) $_n$		
	r(HC)	r(CN)	long. EH ^a	r(HN)	r(NC)	long. EH ^a
1(1)	1.064	1.167		0.996	1.176	
2(1)	1.065	1.165		0.998	1.171	
2(2)	1.071	1.167	2.197	1.013	1.176	2.051
3(1)	1.066	1.165		0.998	1.170	
3(2)	1.073	1.165	2.145	1.020	1.170	1.979
3(3)	1.073	1.167	2.153	1.018	1.175	1.996
4(1)	1.066	1.165		0.999	1.169	
4(2)	1.074	1.165	2.132	1.023	1.169	1.957
4(3)	1.076	1.166	2.096	1.028	1.171	1.915
4(4)	1.073	1.167	2.143	1.020	1.176	1.979
5(1)	1.066	1.165		0.999	1.169	
5(2)	1.074	1.165	2.126	1.024	1.169	1.947
5(3)	1.076	1.165	2.084	1.032	1.169	1.891
5(4)	1.076	1.165	2.084	1.031	1.170	1.894
5(5)	1.073	1.167	2.137	1.021	1.176	1.972
6(1)	1.066	1.165		0.999	1.169	
6(2)	1.075	1.165	2.123	1.025	1.169	1.942
6(3)	1.077	1.165	2.077	1.034	1.169	1.880
6(4)	1.077	1.165	2.070	1.035	1.169	1.869
6(5)	1.077	1.165	2.078	1.033	1.170	1.885
6(6)	1.074	1.167	2.136	1.022	1.176	1.968

^aCorrespondiente al enlace de hidrógeno hacia la molécula precedente.

Cuadro 4.6: Constantes de acoplamiento intramoleculares totales (en Hz).

tamaño del agregado n (posición en la cadena)	$(\text{HCN})_n$			$(\text{HNC})_n$		
	$^1\text{J}(\text{C,H})$	$^1\text{J}(\text{N,C})$	$^2\text{J}(\text{N,H})$	$^1\text{J}(\text{N,H})$	$^1\text{J}(\text{C,N})$	$^2\text{J}(\text{C,H})$
1(1)	275.3	-12.9	-7.0	-126.3	-5.6	21.2
2(1)	281.5	-15.8	-8.0	-130.2	-11.1	24.9
2(2)	277.9	-13.6	-8.1	-124.4	-7.0	23.6
3(1)	282.9	-16.4	-8.2	-131.2	-12.4	25.8
3(2)	283.7	-16.3	-9.1	-126.4	-12.1	27.1
3(3)	278.3	-13.7	-8.3	-123.6	-7.2	24.0
4(1)	283.4	-16.6	-8.3	-131.5	-12.9	26.1
4(2)	284.8	-16.9	-9.3	-126.7	-13.3	28.0
4(3)	283.7	-16.3	-9.3	-124.6	-12.1	27.3
4(4)	278.3	-13.7	-8.3	-123.1	-7.3	24.1
5(1)	283.6	-16.7	-8.3	-131.7	-13.1	26.3
5(2)	285.2	-17.0	-9.4	-126.7	-13.7	28.3
5(3)	284.9	-16.9	-9.6	-124.5	-13.3	28.1
5(4)	283.7	-16.4	-9.4	-123.8	-12.1	27.4
5(5)	278.3	-13.8	-8.4	-122.9	-7.3	24.1

Hz, $\Delta^1J(N,C)_{4,3}=0.2$ Hz, $\Delta^1J(N,C)_{5,4}=0.1$ Hz.

Excepto $^1J(N,H)$ en $(HNC)_n$, los acoplamientos intramoleculares presentan mayores valores absolutos en los agregados que en los monómeros correspondientes.

Existen algunas diferencias entre los acoplamientos intramoleculares correspondientes a cada serie de agregados. Los cambios en el acoplamiento CN, $\Delta^1J(C,N)_{i+1,i}$, son más pronunciados en $(HNC)_n$ que en $(HCN)_n$. Puede verse que $\Delta^1J(C,N)_{2,1}$ es superior a $90\% ^1J(C,N)_1$ para $(HNC)_n$ mientras que para $(HCN)_n$ es aproximadamente $20\% ^1J(C,N)_1$. Esto puede deberse a una mayor sensibilidad de HNC como aceptor de enlace de hidrógeno.

Otra diferencia apreciable se presenta entre los acoplamientos CH y NH. El acoplamiento $^1J(N,H)$ presenta el mayor valor absoluto para los átomos no involucrados en enlace de hidrógeno (primera molécula de cada cadena), mientras el máximo valor de $^1J(C,H)$ se alcanza en la segunda molécula de la cadena, es decir, para los átomos involucrados en el primer enlace de hidrógeno cuando existen dos o más de estos enlaces (ver Figuras 4.15 y 4.16). Como se incrementa con el crecimiento en tamaño del agregado, el valor absoluto de $^1J(N,H)$ llega a superar al del monómero para la primera molécula donadora de enlace de hidrógeno cuando existen dos o más de estos enlaces. En este caso resulta entonces que el alargamiento del enlace NH (donador de enlace de hidrógeno) lleva a un incremento en valor absoluto de la constante de acoplamiento correspondiente, mientras que análogo alargamiento del enlace donador produce disminución en valor absoluto de la constante de acoplamiento para otros agregados (como podría esperarse, [13]). Sin embargo, el alargamiento del enlace CH donador de enlace de hidrógeno siempre conduce a mayores constantes de acoplamiento $^1J(C,H)$.

El término FC aporta la contribución más importante al acoplamiento total (con dos excepciones), aunque el porcentaje depende del tipo de acoplamiento y del tamaño del agregado, como puede apreciarse en los Cuadros 4.7 y 4.8.

Para los acoplamientos a un enlace con un átomo de hidrógeno, $^1J(C,H)$ y $^1J(N,H)$, resulta que el término FC es la única contribución importante. Para el acoplamiento $^1J(C,N)$, la contribución SD resulta aproximadamente 40-65 % del término FC, excepto en el monómero HNC, donde el término SD es la mayor contribución al acoplamiento total, siendo aproximadamente $1.3 \cdot FC$. En general, las contribuciones *noncontact* (FC y SD) al acoplamiento $^1J(C,N)$ resultan mayores en porcentaje de FC para las cadenas $(HNC)_n$ que para las $(HCN)_n$. Los acoplamientos geminales, $^2J(C,H)$ y $^2J(N,H)$, presentan importantes contribuciones PSO, alrededor de $40\% FC$ para las cadenas $(HNC)_n$ y aproximadamente $70\% FC$ para $(HCN)_n$, excepto para el monómero HCN en que por una leve diferencia el

Cuadro 4.7: Las cuatro contribuciones de Ramsey (en Hz) a la constante de acoplamiento intramolecular para el monómero y el trímero de $(\text{HCN})_n$.

acoplamiento	tamaño del agregado n (posición en la cadena)	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	J
$^1\text{J}(\text{N},\text{C})$	1(1)	0.03	0.42	-4.82	-8.55	-12.91
	3(1)	0.03	0.12	-4.89	-11.70	-16.44
	3(2)	0.03	0.63	-4.72	-12.20	-16.27
	3(3)	0.03	0.94	-4.64	-10.03	-13.70
$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$	1(1)	0.36	-0.48	0.52	274.91	275.31
	3(1)	0.36	-0.59	0.58	282.57	282.93
	3(2)	0.46	-0.72	0.68	283.28	283.70
	3(3)	0.46	-0.66	0.63	277.87	278.29
$^2\text{J}(\text{N},\text{H})$	1(1)	0.61	-3.49	-0.70	-3.46	-7.05
	3(1)	0.60	-3.47	-0.68	-4.64	-8.19
	3(2)	0.57	-3.50	-0.75	-5.43	-9.10
	3(3)	0.58	-3.53	-0.77	-4.56	-8.28

Cuadro 4.8: Las cuatro contribuciones de Ramsey (en Hz) a la constante de acoplamiento intramolecular para el monómero y el trímero de $(\text{HNC})_n$.

acoplamiento	tamaño del agregado n (posición en la cadena)	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	J
$^1\text{J}(\text{N},\text{C})$	1(1)	0.02	0.67	-3.50	-2.75	-5.55
	3(1)	0.02	0.12	-3.86	-8.71	-12.43
	3(2)	0.02	0.89	-3.71	-9.27	-12.07
	3(3)	0.02	1.41	-3.42	-5.23	-7.22
$^1\text{J}(\text{C},\text{H})$	1(1)	-0.17	-0.57	-0.29	-125.28	-126.32
	3(1)	-0.17	-0.34	-0.31	-130.34	-131.17
	3(2)	-0.22	0.07	-0.33	-125.91	-126.38
	3(3)	-0.22	-0.03	-0.30	-123.00	-123.55
$^2\text{J}(\text{N},\text{H})$	1(1)	-2.01	6.56	0.91	15.76	21.22
	3(1)	-1.99	6.77	0.94	20.08	25.80
	3(2)	-1.84	6.96	1.12	20.86	27.10
	3(3)	-1.86	6.87	1.13	17.83	23.98

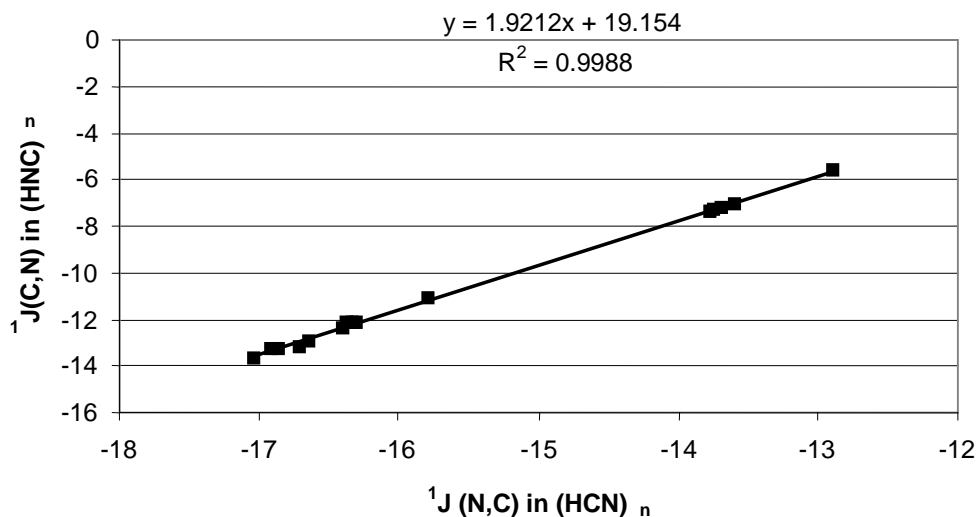


Figura 4.13: Correlación entre los acoplamientos $^1J(C,N)$ en $(HCN)_n$ y $(HNC)_n$.

término PSO supera al FC.

Los dos monómeros estudiados presentan la similaridad de que los términos de contacto, SD y FC, resultan mucho mayores que la contribución PSO para el acoplamiento $^1J(C,N)$ o $^1J(N,C)$. Este resultado contrasta con lo hallado para sistemas similares como N_2 y CO [3, 6, 64, 115, 116, 117] o $H_2C=NH$ [50, 53, 54]. En los sistemas triplemente enlazados N_2 y CO la contribución principal es por amplia diferencia PSO, mientras que en $H_2C=NH$ PSO alcanza alrededor de 80 % del término FC y SD es de aproximadamente 10 % de FC.

Se comenta a continuación el comportamiento de las cuatro contribuciones a los acoplamientos a uno y dos enlaces en función del tamaño del agregado.

4.2.3.1. Acoplamientos a un enlace.

La Figura 4.13 muestra que la correlación entre los acoplamientos $^1J(C,N)$ en $(HCN)_n$ y $(HNC)_n$ es próxima a uno, lo que indica similaridad en el comportamiento respecto del efecto cooperativo para dicho acoplamiento en ambas series moleculares. Se analizarán entonces los cambios en las contribuciones al acoplamiento $^1J(C,N)$ sólo para las series $(HCN)_n$.

Las contribuciones individuales a los acoplamientos $^1J(C,N)$ en $(HCN)_n$ se muestran en la Figura 4.14 como función del tamaño del agregado y de la posición en la cadena.

El valor absoluto del término FC (Figura 4.14.c) para determinada posición en la cadena aumenta sistemáticamente con el tamaño del complejo. La mayor contribución FC se observa siempre en la molécula del medio de la cadena, lo que

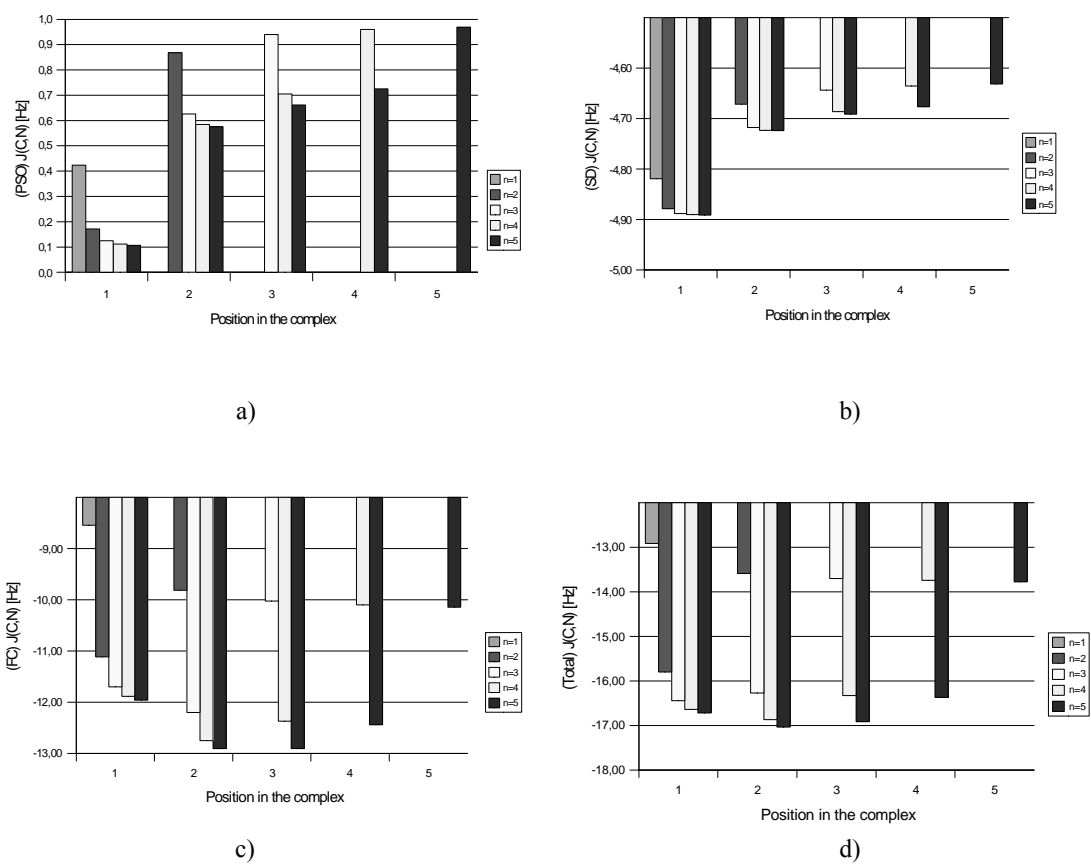


Figura 4.14: Acoplamiento intramolecular $^1J(C,N)$ en $(HCN)_n$ en función del tamaño n del complejo y de la posición en el mismo: (a) contribución PSO; (b) contribución SD; (c) contribución FC; (d) acoplamiento total.

resulta similar al efecto geométrico expuesto en la sección 4.2.2.

Los términos PSO y SD (Figuras 4.14.a y 4.14.b) presentan comportamientos diferentes al del término FC.

Si se considera una misma unidad molecular, el valor absoluto de PSO decrece con el aumento en tamaño del complejo, mientras el valor absoluto del término negativo SD crece lentamente. Pero tanto el decrecimiento de PSO como el crecimiento en valor absoluto de SD tienden a desaparecer rápidamente con el aumento en tamaño del complejo. La mayor diferencia en ambos términos se observa entre el monómero y el dímero, y se espera que los valores obtenidos para el pentámero sean cercanos al límite de una cadena infinita.

Si se consideran las distintas unidades de la cadena molecular, los términos PSO y SD varían en forma aproximadamente lineal respecto de la posición en el complejo. A partir del tetrámero se observan efectos de borde, ya que las diferencias entre los acoplamientos de las dos unidades terminales de la cadena y las unidades intermedias resultan considerablemente mayores que las diferencias entre las unidades intermedias. El cambio en el término SD entre las dos unidades terminales es de aproximadamente 0.3 Hz, mientras la variación en el término PSO es cercana a 1.0 Hz para $(\text{HCN})_n$ y a 1.5 Hz para $(\text{HNC})_n$.

La constante total de acoplamiento $^1J(\text{C},\text{N})$ (Figura 4.14.d) muestra comportamiento similar al del término FC, con una leve variación debida al comportamiento aproximadamente lineal de los términos PSO y SD. Tal comportamiento lineal podría ser más pronunciado en agregados mayores, con lo que su efecto en la constante total de acoplamiento resultaría observable.

El término DSO, aunque presenta un comportamiento variacional similar al del acoplamiento total, es positivo y casi despreciable en su contribución al acoplamiento $^1J(\text{C},\text{N})$ hasta aquí estudiado.

A fin de obtener alguna información numérica acerca de las diferencias de estructura electrónica entre un par de núcleos y otro, se utilizó la constante reducida de acoplamiento K definida como

$$K(M, N) = \frac{4\pi^2}{\hbar\gamma_M\gamma_N} J(M, N) \quad ,$$

porque es independiente de las razones giromagnéticas γ_M de los núcleos acoplados (de esta manera las variaciones en la constante reducida de acoplamiento de un par de núcleos a otro refleja sólo los cambios en la estructura electrónica). Las unidades de la constante reducida de acoplamiento son $10^{-20}\text{T}^2\text{J}^{-1}$.

Los acoplamientos $^1K(\text{C},\text{H})$ para $(\text{HCN})_n$ alcanzan valores máximos en las unidades situadas en el medio de la cadena molecular, lo que puede apreciarse en

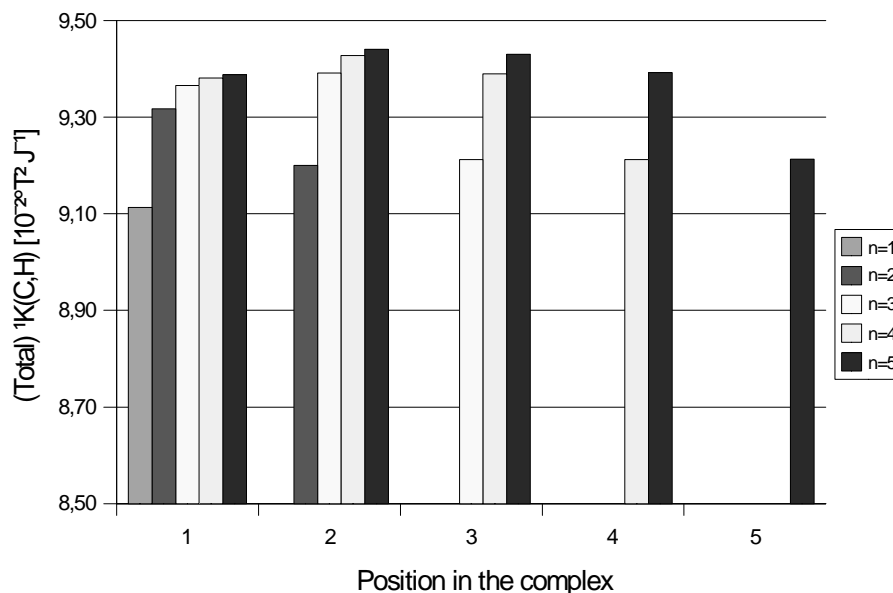


Figura 4.15: Constante reducida de acoplamiento intramolecular ${}^1K(C,H)$ en unidades $[10^{-20}T^2J^{-1}]$ para $(HCN)_n$ en función del tamaño n del complejo y de la posición en el mismo.

la Figura 4.15. Nuevamente se presenta un comportamiento similar al encontrado para los efectos geométricos (sección 4.2.2).

Los acoplamientos ${}^1K(N,H)$ para $(HNC)_n$, en los que predomina la contribución FC, muestran dependencia lineal respecto de la posición en la cadena (Figura 4.16.b), lo que podría ser útil para distinguir entre diferentes unidades dentro del complejo. Las demás contribuciones presentan el patrón usual con valores máximos en las unidades intermedias de la cadena con excepción del término PSO, que en tales unidades presenta un mínimo y aún cambia de signo (Figura 4.16.a). Este último comportamiento resulta extraordinario, aunque la variación del término PSO respecto de la posición en la cadena es sólo de aproximadamente 0.05 (en unidades de K).

4.2.3.2. Acoplamientos a dos enlaces.

Se analizaron las constantes reducidas de acoplamiento ${}^2K(N,H)$ para $(HCN)_n$ y ${}^2K(C,H)$ para $(HNC)_n$. Ambos acoplamientos presentan comportamientos similares en sus contribuciones, por lo que se consigna sólo el análisis para ${}^2K(N,H)$. Cabe notar, sin embargo, que el término PSO es del mismo signo y aproximadamente del mismo orden de magnitud que el término FC para $(HCN)_n$, mientras que para $(HNC)_n$ sólo alcanza un tercio de FC.

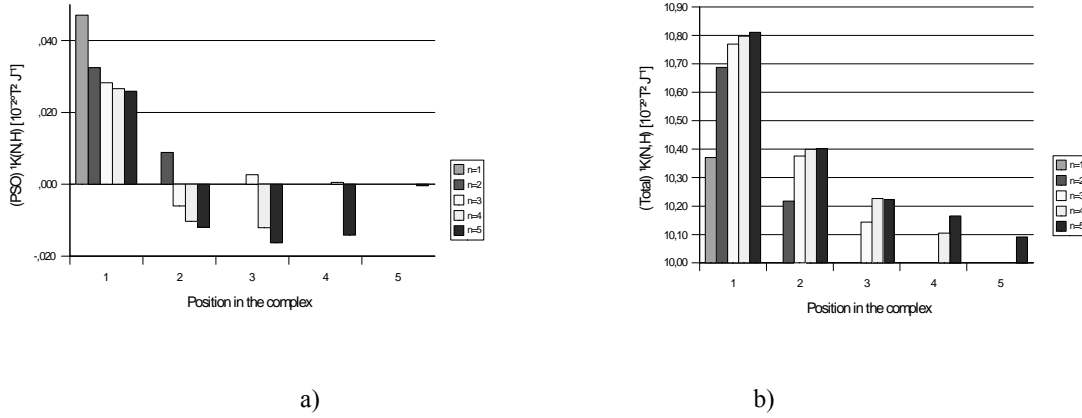


Figura 4.16: Constante reducida de acoplamiento intramolecular a un enlace ${}^1\text{K}(\text{N},\text{H})$ en unidades $[10^{-20} \text{T}^2 \text{J}^{-1}]$ para $(\text{HNC})_n$ en función del tamaño n del complejo y de la posición en el mismo: (a) contribución PSO; (b) acoplamiento total.

Los acoplamientos reducidos ${}^2\text{K}(\text{N},\text{H})$ para $(\text{HCN})_n$ se grafican en la Figura 4.17.b. Se observa el mismo patrón que en los acoplamientos a un enlace: valores máximos en las unidades intermedias e incremento con el tamaño de la cadena. Patrón similar presenta el término FC, que aporta la principal contribución a este acoplamiento geminal, mientras el término PSO (Figura 4.17.a), cuantitativamente similar al término FC, se mantiene casi sin cambios para todas las unidades de un complejo determinado. Los términos restantes, DSO y SD, son mucho menores y prácticamente se cancelan uno a otro.

4.2.4. Acoplamientos nucleares espín-espín intermoleculares.

Los Cuadros 4.9 y 4.10 presentan una selección de constantes de acoplamiento intermolecular cuyos valores han resultado no despreciables. El término FC es, por muy notables diferencias, la contribución más importante a todos los acoplamientos presentados en ambos cuadros.

Se han encontrado correlaciones lineales para los acoplamientos intermoleculares nitrógeno-carbono y carbono-carbono entre las dos series de moléculas.

$${}^{2h}J(N_{i+1}, C_i)_{(\text{NCH})_n} = 2,559 \times {}^{2h}J(C_{i+1}, N_i)_{(\text{CNH})_n} + 4,4424 \text{ con } R^2=0.9828.$$

$${}^{2h}J(C_{i+1}, C_i)_{(\text{NCH})_n} = 2,1256 \times {}^{2h}J(C_{i+1}, C_i)_{(\text{CNH})_n} + 3,7694 \text{ con } R^2=0.9817.$$

Aunque los valores obtenidos para la constante reducida de acoplamiento K no proporcionan mayor información acerca de los cambios en la estructura electrónica, puede notarse que ${}^{2h}K(N_{i+1}, C_i)_{(\text{CNH})_n} \simeq 2 \times {}^{2h}K(C_{i+1}, N_i)_{(\text{NCH})_n}$ y ${}^{2h}K(C_{i+1}, C_i)_{(\text{NCH})_n} \simeq 1,2 \times {}^{2h}K(C_{i+1}, C_i)_{(\text{CNH})_n}$.

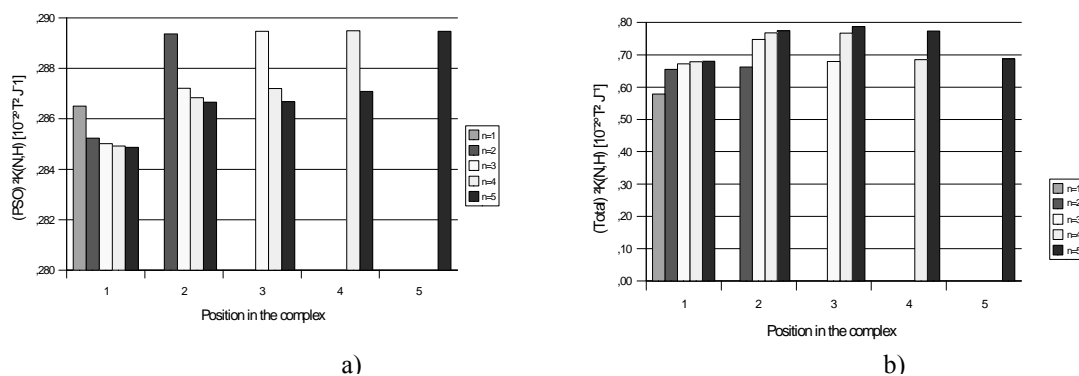


Figura 4.17: Constante reducida de acoplamiento intramolecular a dos enlaces $^2\text{K}(\text{N,H})$ en unidades [$10^{-20} \text{T}^2 \text{J}^{-1}$] para $(\text{HCN})_n$ en función del tamaño n del complejo y de la posición en el mismo: (a) contribución PSO; (b) acoplamiento total.

Cuadro 4.9: Selección de constantes de acoplamiento intermolecular en Hz (constantas reducidas de acoplamiento en [$10^{-20} \text{T}^2 \text{J}^{-1}$]) para complejos $(\text{HCN})_n$.^{a,b}

tamaño del agregado n	$^1hJ(N_{i+1}, H_i);$	$^2hJ(N_{i+1}, C_i);$	$^3hJ(C_{i+1}, C_i);$
(posiciones en la cadena)	$^1hK(N_{i+1}, H_i)$	$^2hK(N_{i+1}, C_i)$	$^3hK(C_{i+1}, C_i)$
2(1-2)	3.2; -0.266	-8.1; 2.641	2.5; 0.324
3(1-2)	3.0; -0.246	-9.6; 3.148	2.9; 0.385
3(2-3)	3.0; -0.243	-9.4; 3.072	2.8; 0.363
4(1-2)	3.1; -0.252	-10.1; 3.309	3.1; 0.405
4(2-3)	3.4; -0.283	-11.4; 3.711	3.3; 0.438
4(3-4)	3.0; -0.248	-9.8; 3.195	2.9; 0.375

^aSólo se consignan acoplamientos mayores a 1 Hz. ^bLa “h” como superíndice a la izquierda de “J” indica que el acoplamiento ocurre a través de un enlace de hidrógeno, mientras el número tiene el significado usual.

Cuadro 4.10: Selección de constantes de acoplamiento intermolecular en Hz (constantes reducidas de acoplamiento en $[10^{-20}\text{T}^2\text{J}^{-1}]$) para complejos $(\text{HNC})_n^{a,b}$

tamaño del agregado n (posiciones en la cadena)	${}^1hJ(C_{i+1}, H_i);$	${}^2hJ(C_{i+1}, N_i);$	${}^3hJ(N_{i+1}, N_i);$	${}^3hJ(C_{i+1}, C_i);$
	${}^1hK(C_{i+1}, H_i)$	${}^2hK(C_{i+1}, N_i)$	${}^3hK(N_{i+1}, N_i)$	${}^3hK(C_{i+1}, C_i)$
2(1-2)	-5.5; -0.184	-16.3; 5.333	1.2; 0.948	1.5; 0.200
3(1-2)	-5.1; -0.170	-20.5; 6.704	1.5; 1.206	2.5; 0.331
3(2-3)	-5.3; -0.176	-19.2; 6.270	1.3; 1.058	2.0; 0.263
4(1-2)	-4.8; -0.158	-22.0; 7.183	1.6; 1.292	2.9; 0.377
4(2-3)	-4.1; -0.135	-24.5; 8.005	1.7; 1.363	3.3; 0.431
4(3-4)	-5.3; -0.175	-20.3; 6.624	1.4; 1.103	2.2; 0.287

^aSólo se consignan acoplamientos mayores a 1 Hz. ^bLa “h” como superíndice a la izquierda de “J” indica que el acoplamiento ocurre a través de un enlace de hidrógeno, mientras el número tiene el significado usual.

No se halló correlación entre la distancia de enlace de hidrógeno EH y el acoplamiento a través de tal enlace hJ .

El término FC de los acoplamientos intermoleculares a uno o dos enlaces que se han consignado como no despreciables presenta una particularidad. Recordando que en el modelo propuesto por Dirac las constantes de acoplamiento que incluyen uno o más enlaces covalentes en el camino de acoplamiento contienen término FC positivo, puede notarse que las contribuciones FC a los acoplamientos a través de enlace de hidrógeno ${}^1hK^{FC}(N_{i+1}, H_i)$ y ${}^1hK^{FC}(C_{i+1}, H_i)$, graficadas en las Figuras 4.18.a y 4.19.a, no siguen tal propuesta, ya que presentan valores negativos. Las Figuras 4.18.b,c y 4.19.b,c,d muestran, sin embargo, que para las demás constantes de acoplamiento que incluyen uno o más enlaces covalentes en el camino de acoplamiento el término FC es positivo. Esto podría sugerir [119] que en los complejos estudiados la transmisión de los acoplamientos ${}^1hJ(H, \text{aceptor})$ a través de enlaces de hidrógeno se produce mediante una interacción no covalente (lo que se ha intentado explicar en trabajos anteriores [75, 80]).

Para los tetrámeros, tanto el término FC como la constante reducida total presentan valor máximo en los acoplamientos entre las dos unidades centrales, con excepción de ${}^1hK(N, H)$ en $(\text{HCN})_4$, Figura 4.18.a, donde es mínimo. Por

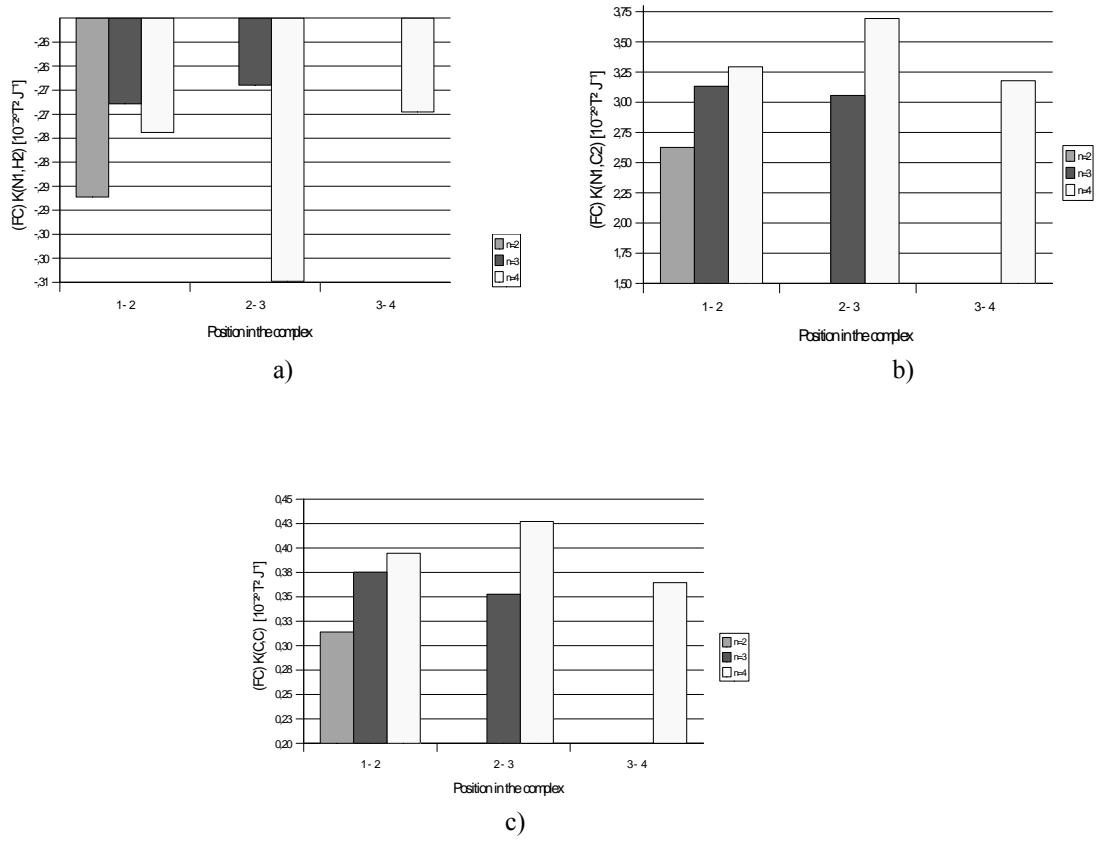


Figura 4.18: Contribuciones FC a algunas constantes reducidas de acoplamiento intermolecular en unidades $[10^{-20} \text{T}^2 \text{J}^{-1}]$ para $(\text{HCN})_n$ en función del tamaño n del complejo y de la posición en el mismo: (a) ${}^1hK(N_{i+1}, H_i)$; (b) ${}^2hK(N_{i+1}, C_i)$; (c) ${}^3hK(C_{i+1}, C_i)$.

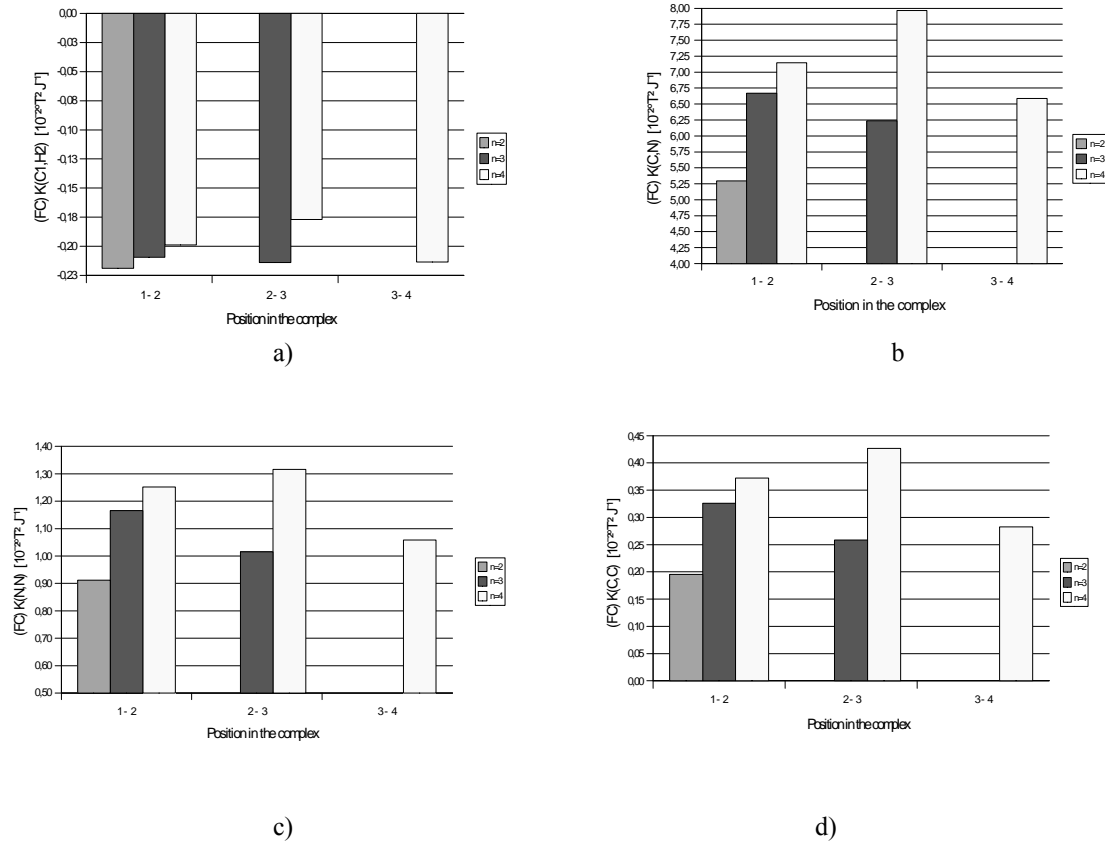


Figura 4.19: Contribuciones FC a algunas constantes reducidas de acoplamiento intermolecular en unidades $[10^{-20} \text{T}^2 \text{J}^{-1}]$ para $(\text{HNC})_n$ en función del tamaño n del complejo y de la posición en el mismo: (a) $^1hK(C_{i+1}, H_i)$; (b) $^2hK(C_{i+1}, N_i)$; (c) $^3hK(N_{i+1}, N_i)$; (d) $^3hK(C_{i+1}, C_i)$.

encima del tetrámero crecen con el tamaño del complejo el término FC y la constante reducida total, nuevamente con excepción de $^1hK(N, H)$ en $(\text{HCN})_n$.

Los valores considerables de $^2hK(N_{i+1}, C_i)$ en $(\text{HCN})_n$ y $^2hK(C_{i+1}, N_i)$ en $(\text{HNC})_n$ y sus diferentes magnitudes podrían posibilitar la identificación del complejo y de los núcleos involucrados a partir de valores medidos de acoplamiento.

Sólo los acoplamientos intermoleculares entre las unidades vecinas más próximas resultan observables en ambas series de complejos. Los acoplamientos entre unidades no directamente enlazadas son menores que 1 Hz, lo que dificulta su medición. Esto indica que a lo largo de los complejos estudiados no hay un fuerte efecto mesomérico entre orbitales π y que la transmisión de los acoplamientos intermoleculares se realiza principalmente a través del espacio [120], es decir, a través de la superposición de orbitales σ en el camino de los enlaces de hidrógeno (contrario a algunos acoplamientos a través de estructuras $\text{C}=\text{C}$ [121, 122, 123]).

Se han encontrado algunas correlaciones entre las constantes de acoplamiento intra e intermoleculares que involucran un átomo determinado. En las dos series de complejos, la constante de acoplamiento intramolecular $^1J(N_i, C_i)$ correlaciona con las intermoleculares $^2hJ(N_{i+1}, C_i)$ y $^3hJ(C_{i+1}, C_i)$ (con R^2 mayor que 0.95 en los cuatro casos). Considerando el valor negativo de la razón giromagnética del nitrógeno, las correlaciones mencionadas presentan pendientes positivas, lo que indica que la formación del enlace de hidrógeno incrementa la densidad electrónica de la estructura CN en los monómeros [93].

4.2.5. Origen electrónico de los efectos cooperativos en acoplamientos J intramoleculares.

Se expone el análisis para los complejos $(\text{HCN})_n$, ya que presentan mayor sensibilidad a los efectos de los enlaces de hidrógeno y comportamiento similar al de los complejos $(\text{HNC})_n$.

Los Cuadros 4.5 y 4.6 muestran que aunque la distancia de enlace H-C es muy similar en el monómero y en la primera unidad de cada complejo, la variación en las respectivas constantes de acoplamiento intramolecular $^1J(C, H)$ resulta considerable. Por ejemplo: desde el monómero hasta el pentámero la distancia de enlace H-C se incrementa en sólo 0.002 Å, pero la variación en las respectivas constantes de acoplamiento es de 8.3 Hz (3 %). Análoga comparación entre el monómero y la última unidad de cada complejo muestra un incremento de 0.01 Å en la distancia de enlace y un incremento de 3 Hz (1 %) en la correspondiente constante de acoplamiento. De tales comparaciones se desprendería que la constante de acoplamiento intramolecular $^1J(C, H)$ es más sensitiva al alargamiento de la distancia de enlace de las primeras unidades de la cadena que de las últimas. Esto

Cuadro 4.11: Constantes de acoplamiento intramolecular y sus cuatro contribuciones (en Hz) según tres casos: en HCN con geometría de monómero; en HCN con geometría de la unidad central de (HCN)₅; en la unidad central de (HCN)₅.

tamaño del agregado n (posición en la cadena)	geometría tomada de	J	J^{DSO}	J^{PSO}	J^{SD}	J^{FC}	J
1(1)	1(1)	$^1J(C, N)$	0.03	0.42	-4.82	-8.55	-12.91
		$^1J(C, H)$	0.36	-0.48	0.52	274.91	275.31
		$^2J(N, H)$	0.61	-3.49	-0.70	-3.46	-7.05
1(1)	5(3)	$^1J(C, N)$	0.03	0.37	-4.81	-8.28	-12.69
		$^1J(C, H)$	0.36	-0.41	0.51	276.89	277.35
		$^2J(N, H)$	0.60	-3.38	-0.66	-3.41	-6.85
5(3)	5(3)	$^1J(C, N)$	0.02	0.66	-4.69	-12.91	-16.91
		$^1J(C, H)$	0.47	-0.75	0.73	284.42	284.88
		$^2J(N, H)$	0.56	-3.49	-0.75	-5.91	-9.59

sugiere que contribuyendo a los cambios en J existe algún mecanismo diferente a los provenientes de cambios geométricos.

La distancia de enlace C-N se mantiene casi invariante tanto para la serie de complejos como dentro de cada uno de ellos. En la primera unidad de cada complejo, la distancia de enlace C-N decrece sólo 0.002 Å, mientras las respectivas constantes de acoplamiento varían apreciablemente con un cambio máximo de 4 Hz. Esta constante de acoplamiento, $^1J(C, N)$, tiene valores negativos y presenta mínimos (es decir, cambios máximos) en la primera unidad para el dímero y el trímero y en la segunda unidad para el tetrámero y el pentámero, según lo muestran el Cuadro 4.6 y la Figura 4.14. Esto vuelve a sugerir que los cambios geométricos no pueden ser el origen de las variaciones en las constantes de acoplamiento.

El Cuadro 4.11 muestra las constantes de acoplamiento en el monómero HCN; para HCN con geometría de la unidad central de (HCN)₅; en la unidad central de (HCN)₅.

Puede verse que las constantes de acoplamiento para el monómero con geometría de la unidad central del pentámero resultan casi coincidentes con las del monómero con su geometría propia, mientras los acoplamientos en la unidad central del pentámero son apreciablemente diferentes. De esta manera se comprueba que la variación en los acoplamientos intramoleculares se debe casi enteramente a efectos electrónicos producidos por el conjunto de moléculas del agregado, y no

geométricos.

En las dos series de complejos, los acoplamientos intramoleculares crecen en valor absoluto, principalmente debido a un incremento similar en la contribución FC, y los acoplamientos intermoleculares decrecen drásticamente al alejarse de las unidades próximas, siendo nuevamente el término FC la contribución principal a los acoplamientos entre unidades próximas.

Puede entonces concluirse que la formación de enlaces de hidrógeno modifica la densidad electrónica de cada unidad molecular de manera que favorece la transmisión electrónica intramolecular de los acoplamientos espín-espín, modificación que según los resultados obtenidos afecta particularmente al mecanismo FC, y en menor grado al mecanismo PSO.

4.3. Complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ neutros y cargados: aspectos energéticos y geométricos de los sistemas neutros lineales y cíclicos; estados de transición de los complejos cíclicos; protonación / deprotonación de los complejos lineales; análisis general de la geometría y densidad electrónica.

4.3.1. Sistemas neutros lineales y cíclicos.

4.3.1.1. Energías de interacción.

Las energías de interacción E_I de los complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ lineales y cíclicos obtenidas con los distintos niveles de cálculo se muestran en los Cuadros 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15.

Las energías de interacción calculadas con B3LYP/6-31+G** resultaron ser las menores en valor absoluto. En cuanto a las energías calculadas con MP2, resulta notable que el valor absoluto crece con el tamaño del conjunto de funciones de base utilizado, confirmando que no sería necesaria la corrección BSSE.

Las mayores diferencias entre los resultados obtenidos con diferentes métodos se observan en los complejos cíclicos $(\text{HNC})_n$, donde la diferencia entre los cálculos B3LYP/6-31+G** y MP2/aug-cc-pVTZ alcanza 37 % para el trímero y decrece para complejos mayores.

Cuadro 4.12: Energías de interacción E_I [kcal/mol] de los complejos lineales $(\text{HCN})_n$.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
2	-4.45	-4.90	-4.99	-5.32
3	-10.08	-10.48	-11.11	-11.76
4	-16.14	-17.13	-17.61	-18.57
5	-22.39	-23.56	-24.27	
6	-28.78	-30.06	-31.01	-32.62
7	-35.11			
8	-41.60	-43.16	-44.61	
9	-48.05			
10	-54.51			
12	-67.45			

Cuadro 4.13: Energías de interacción E_I [kcal/mol] de los complejos lineales $(\text{HNC})_n$.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
2	-7.00	-7.67	-8.08	-8.39
3	-15.92	-17.31	-18.39	-18.95
4	-25.90	-27.68	-29.55	-30.34
5	-35.64	-38.38	-41.10	
6	-45.86	-49.26	-52.85	-54.06
7	-56.21			
8	-67.29	-71.25	-76.65	
9	-77.82			
10	-88.37			
12	-109.53			

Cuadro 4.14: Energías de interacción E_I [kcal/mol] de los complejos cíclicos $(\text{HCN})_n$.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
3	-8.43	-10.58	-10.99	-11.79
4	-16.32	-18.51	-19.24	-20.39
5	-24.22	-26.28	-27.29	
6	-31.79	-33.78	-35.09	-36.90
7	-39.14			
8	-46.32	-48.26	-50.18	
9	-53.37			
10	-60.33			
12	-74.06			

Cuadro 4.15: Energías de interacción E_I [kcal/mol] de los complejos cíclicos $(\text{HNC})_n$.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
3	-9.59	-13.42	-15.06	-15.42
4	-22.45	-26.57	-29.71	-30.23
5	-35.69	-39.95	-44.44	
6	-48.49	-53.03	-58.68	-59.60
7	-60.87			
8	-72.92	-78.28	-85.95	
9	-84.71			
10	-96.31			
12	-119.10			

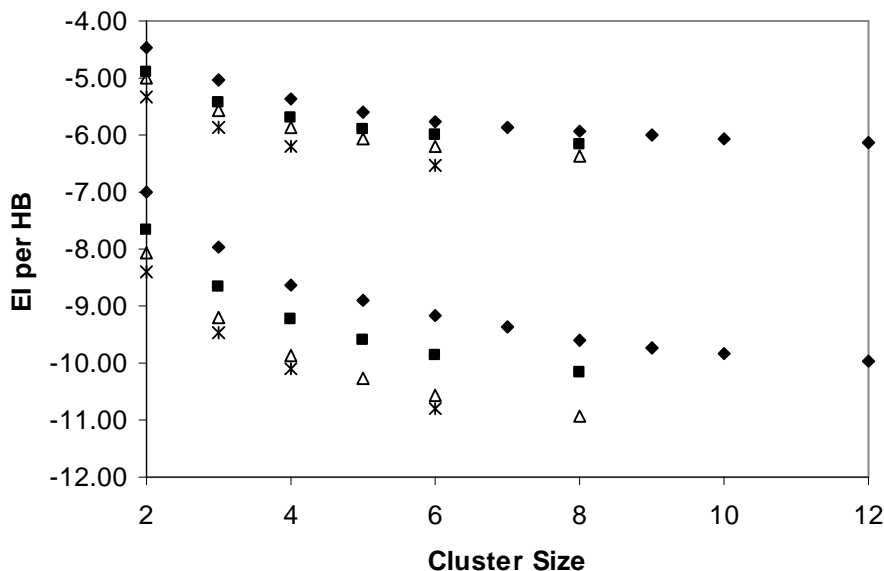


Figura 4.20: Energía de interacción por enlace de hidrógeno E_I/EH [kcal/mol] para los complejos lineales $(HCN)_n$ (parte superior del gráfico) y $(HNC)_n$ (parte inferior del gráfico). Referencias: \blacklozenge B3LYP/6-31+G**, \blacksquare MP2/6-31+G**, \triangle MP2/cc-pVTZ, \star MP2/aug-cc-pVTZ.

4.3.1.2. Energías de interacción por enlace de hidrógeno.

El efecto cooperativo se manifiesta claramente cuando para cada complejo se divide la energía de interacción por el número de enlaces de hidrógeno, parámetro al que llamamos energía de interacción por enlace de hidrógeno E_I/EH (cabe recordar que para agregados del mismo tamaño, los complejos cíclicos presentan un enlace de hidrógeno más que los lineales). La variación de este parámetro respecto del tamaño del agregado se muestra en la Figura 4.20.

La energía de interacción por enlace de hidrógeno E_I/EH resulta mayor (en valor absoluto) en los complejos lineales que en los cíclicos (con excepción del valor obtenido para $(HCN)_{12}$ mediante el cálculo B3LYP). Esto confirmaría que la disposición lineal es la más adecuada para los enlaces de hidrógeno en cuanto permite mayor interacción entre las moléculas que componen el agregado. Sin embargo, y como puede esperarse, las diferencias entre los valores de E_I/EH para agregados lineales y los valores correspondientes para agregados cíclicos decrecen con el aumento en tamaño del agregado y deberían ser nulas para complejos de gran tamaño.

Cuadro 4.16: Energía relativa [kcal/mol] entre complejo cíclico y complejo lineal (HCN)_n.

<i>n</i>	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
3	1.66	0.26	0.12	-0.03
4	-0.18	-1.38	-1.63	-1.82
5	-1.83	-2.72	-3.02	
6	-3.01	-3.72	-4.08	-4.29
7	-4.02			
8	-4.72	-5.10	-5.57	
9	-5.32			
10	-5.83			
12	-6.61			

4.3.1.3. Energías relativas.

La energía relativa entre un complejo cíclico y el complejo lineal correspondiente se calculó mediante la expresión:

$$E_{rel(cyc-lin)} = E_{I(cyc)} - E_{I(lin)}$$

En el Cuadro 4.16 se muestran las energías relativas entre complejos cíclicos y lineales (HCN)_n, y en el Cuadro 4.17 las correspondientes a complejos (HNC)_n.

Los resultados muestran que desde el tetrámero (HCN)₄ y desde el pentámero (HNC)₅ en adelante, las estructuras cíclicas resultan más estables que las lineales (valores negativos de energía relativa).

Los valores obtenidos con el método B3LYP presentan una tendencia a estabilizar más las estructuras lineales (valores de energía relativa más positivos o más cercanos a los positivos). Las diferencias entre resultados obtenidos con los diferentes métodos de cálculo tienden a converger en los complejos (HCN)_n y lo opuesto ocurre en los complejos (HNC)_n cuando crece el tamaño *n* del agregado.

Los complejos cíclicos (HNC)_n son más estables que los (HCN)_n, lo que resulta particularmente evidente en los agregados de mayor tamaño.

Las energías relativas pueden relacionarse con el tamaño del agregado mediante una expresión semilogarítmica, $E_{rel}=A*\ln(n)+B$, cuyos parámetros se presentan en los Cuadros 4.18 y 4.19. El valor absoluto del parámetro A da una idea de cómo crecerá la diferencia entre energías para agregados mayores.

Cuadro 4.17: Energía relativa [kcal/mol] entre complejo cíclico y complejo lineal (HNC)_n.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
3	6.33	3.89	3.34	3.53
4	3.45	1.11	-0.16	0.11
5	-0.05	-1.57	-3.34	
6	-2.63	-3.78	-5.83	-5.54
7	-4.66			
8	-5.63	-7.03	-9.30	
9	-6.89			
10	-7.94			
12	-9.57			

Cuadro 4.18: Parámetros de la relación semilogarítmica $E_{rel}=A*\ln(n)+B$ entre el tamaño n del complejo y la diferencia de energía E_{rel} entre los agregados (HCN)_n lineal y cíclico.

	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
A	-6.084	-5.513	-5.840	-6.131
B	8.103	6.251	6.467	6.695
r ²	0.993	0.998	0.998	1.000
Nº puntos	9	5	5	3

Cuadro 4.19: Parámetros de la relación semilogarítmica $E_{rel}=A*\ln(n)+B$ entre el tamaño n del complejo y la diferencia de energía E_{rel} entre los agregados (HNC)_n lineal y cíclico.

	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
A	-11.842	-11.265	-13.050	-13.133
B	19.166	16.471	17.732	18.087
r ²	0.991	0.998	0.999	0.998
Nº puntos	9	5	5	3

Cuadro 4.20: Distancias [\AA] del enlace de hidrógeno en los complejos cíclicos.

n	B3LYP/ 6-31+G**		MP2/ 6-31+G**		MP2/ cc-pVTZ		MP2/ aug-cc-pVTZ	
(HCN) $_n$	HC	H...N	HC	H...N	HC	H...N	HC	H...N
1	1.070		1.067		1.064		1.065	
3	1.074	2.518	1.069	2.518	1.068	2.438	1.069	2.408
4	1.078	2.271	1.072	2.297	1.072	2.223	1.072	2.203
5	1.080	2.172	1.074	2.218	1.074	2.146		
6	1.082	2.128	1.075	2.181	1.075	2.112	1.076	2.100
7	1.083	2.101						
8	1.083	2.087	1.076	2.150	1.077	2.081		
9	1.084	2.077						
10	1.084	2.069						
12	1.085	2.060						
(HNC) $_n$	HN	H...C	HN	H...C	HN	H...C	HN	H...C
1	1.000		1.000		0.996		0.997	
3	1.010	2.354	1.009	2.329	1.008	2.243	1.010	2.224
4	1.022	2.065	1.018	2.093	1.019	2.025	1.021	2.015
5	1.030	1.964	1.025	2.002	1.027	1.940		
6	1.035	1.919	1.029	1.958	1.032	1.898	1.034	1.894
7	1.039	1.894						
8	1.041	1.878	1.034	1.916	1.038	1.860		
9	1.042	1.868						
10	1.043	1.861						
12	1.045	1.851						

4.3.1.4. Aspectos geométricos.

El efecto cooperativo produce un acortamiento en la distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo donador de electrón y un alargamiento en el enlace covalente de la estructura aceptora de electrón, como puede apreciarse en el Cuadro 4.20 para los complejos cíclicos.

Los complejos lineales presentan efectos geométricos más pronunciados en las unidades moleculares situadas en la región central de cada cadena, lo que se ilustra en la Figura 4.21. La menor distancia intermolecular C...N para el complejo lineal (HCN) $_{12}$ se obtuvo con cálculo B3LYP/6-31+G** y resultó de 3.13 \AA , muy cercano al valor obtenido experimentalmente para la estructura cristalina correspondiente a cadenas lineales infinitas (3.18 \AA) [129].

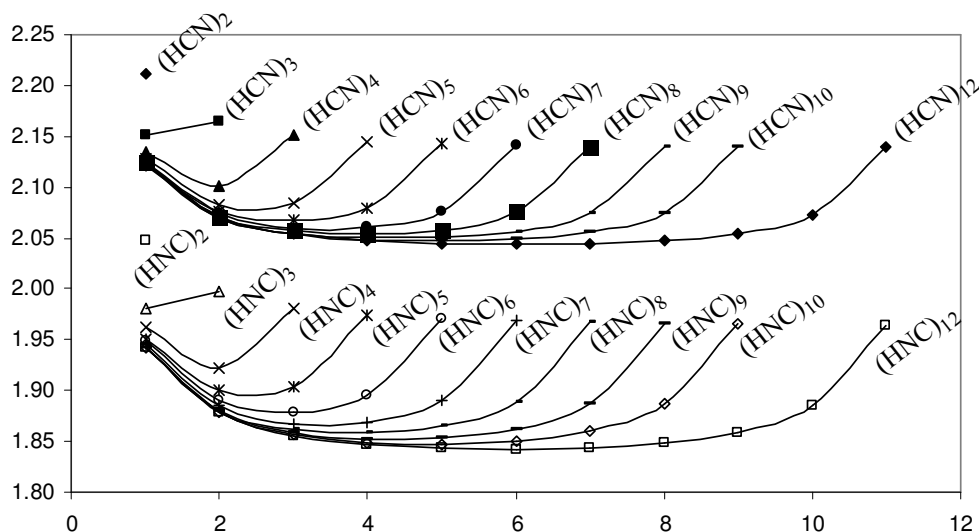


Figura 4.21: Distancia de enlace [\AA] en función de la posición del enlace de hidrógeno para los complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$, $n=2-12$.

4.3.1.5. Momentos dipolares.

La formación de complejos a través de enlaces de hidrógeno ha sido asociada a una transferencia de carga y consecuente incremento del momento dipolar respecto de los monómeros aislados. El incremento promedio del momento dipolar por molécula se muestra en los Cuadros 4.21 y 4.22 para los complejos lineales.

En concordancia con las energías de interacción obtenidas, el incremento promedio del momento dipolar en los complejos lineales $(\text{HNC})_n$ resulta casi dos veces el correspondiente a los complejos lineales $(\text{HCN})_n$. El considerable incremento del momento dipolar en los agregados pequeños tiende a atenuarse en los complejos de mayor tamaño, pero aún en los complejos formados por 12 unidades se observa un incremento de aproximadamente 4 % en relación con los correspondientes complejos de 10 unidades.

4.3.2. Estados de transición correspondientes a la transformación de los complejos cíclicos.

Los complejos cíclicos $(\text{HNC})_n$ podrían transformarse en ciclos $(\text{HCN})_n$, y vice versa, mediante una transferencia múltiple de protones. Aunque existe una gran diferencia de energía entre ambos sistemas, especialmente para grandes valores de n , no se produce transformación espontánea de la menos estable a la más estable.

Al intentar la transferencia simultánea de protones se obtuvieron estructuras con más de una frecuencia imaginaria, con excepción del trímero calculado con

Cuadro 4.21: Incremento promedio del momento dipolar [debye] por molécula en los complejos lineales $(\text{HCN})_n$.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
1	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.43	0.37	0.41	0.40
3	0.66	0.57	0.63	0.62
4	0.81	0.68	0.76	0.75
5	0.90	0.76	0.85	0.84
6	0.97	0.81	0.91	0.90
7	1.02			
8	1.06	0.89		
9	1.09			
10	1.12			
12	1.16			

Cuadro 4.22: Incremento promedio del momento dipolar [debye] por molécula en los complejos lineales $(\text{HNC})_n$.

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
1	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.63	0.60	0.63	0.62
3	1.00	0.93	1.00	0.99
4	1.23	1.15	1.24	1.23
5	1.40	1.31	1.41	1.39
6	1.52	1.42	1.53	1.51
7	1.61			
8	1.68	1.57		
9	1.74			
10	1.79			
12	1.86			

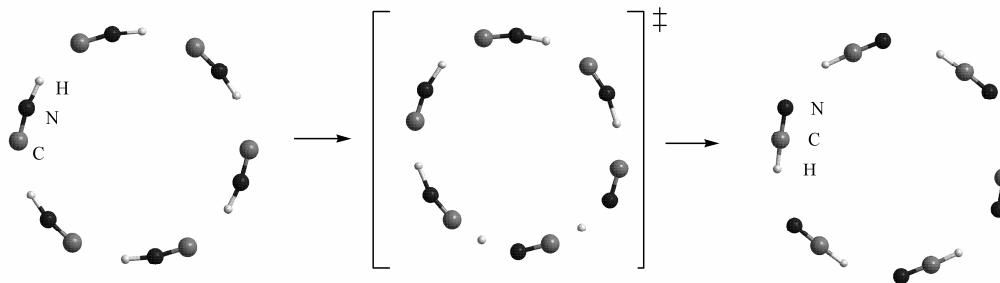


Figura 4.22: Geometría de los complejos cíclicos $(\text{HNC})_6$ y $(\text{HCN})_6$ y su correspondiente estado de transición.

Cuadro 4.23: Distancia promedio [\AA] entre los átomos pesados y el centro del anillo en las estructuras de energía mínima y en el estado de transición (cálculo B3LYP/6-31+G**).

n	$(\text{HCN})_n$	$(\text{HNC})_n$	TS
3	2.255	2.193	1.887
4	2.868	2.736	2.485
5	3.515	3.337	3.114
6	4.177	3.958	3.741
8	5.516	5.219	5.015
10	6.866	6.491	6.293

B3LYP/6-31+G**. En general, las estructuras correspondientes a los estados de transición (TS) son altamente asimétricas (la Figura 4.22 muestra como ejemplo al hexámero).

Las barreras energéticas calculadas para los estados de transición tomando como punto de partida los complejos $(\text{HNC})_n$ se representan en la Figura 4.22.

Los valores calculados con MP2/cc-pVTZ resultan aproximadamente 4 kcal/mol menores que los obtenidos con B3LYP/6-31+G** y MP2/6-31+G**. En todos los casos se observa una rápida atenuación de la energía con el aumento en tamaño del complejo (sólo 0.4 kcal/mol de diferencia entre $n=8$ y $n=10$ con el cálculo B3LYP/6-31+G**).

La estructura geométrica del estado de transición es más compacta que las estructuras cíclicas $(\text{HNC})_n$ y $(\text{HCN})_n$, como lo muestran las distancias promedio entre los átomos pesados y el centro del anillo consignadas en el Cuadro 4.23 para las estructuras correspondientes a energía mínima de cada complejo y al estado de transición (TS).

Tomando como referencia las estructuras $(\text{HNC})_n$, el estado de transición

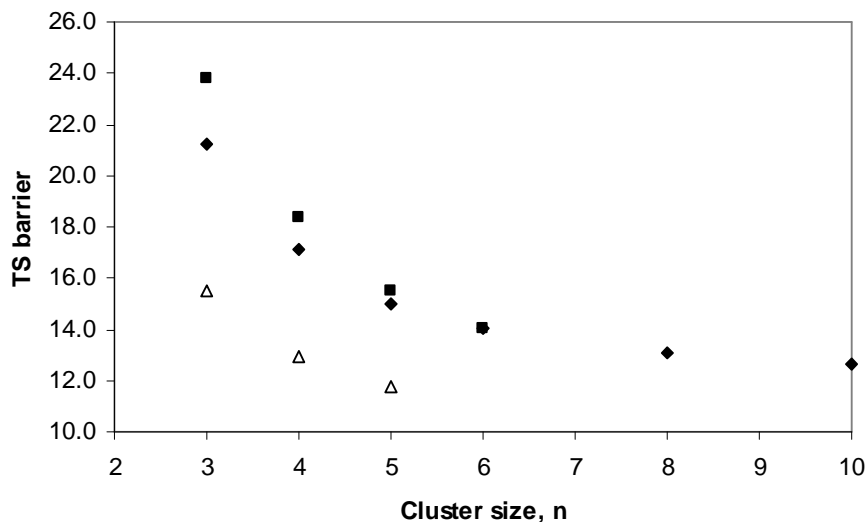


Figura 4.23: Barrera energética [kcal/mol] del estado de transición para la transferencia de protones en los complejos cíclicos, partiendo de $(\text{HNC})_n$. Referencias: ◆B3LYP/6-31+G**, ■MP2/6-31+G**, ΔMP2/cc-pVTZ.

presenta una contracción promedio de 0.2 \AA de todo el ciclo hacia el centro. Esta contracción fue descrita en otros procesos de transferencia de protones [141-143]. La estructura del estado de transición se asemeja más a la de mayor energía mínima $(\text{HNC})_n$ (lo que concuerda con el postulado de Hammond).

4.3.3. Acidez y basicidad de los complejos neutros.

Ante la protonación o deprotonación, los complejos lineales estudiados presentan un reordenamiento de los átomos de hidrógeno para obtener la mayor cantidad de moléculas HCN y solvatar las especies cargadas.

Independientemente del complejo inicial, $(\text{HCN})_n$ o $(\text{HNC})_n$, las especies resultantes pueden representarse esquemáticamente como:

cationes $[\text{HNC} \cdots \text{HNCH} \cdots (\text{NCH})_{n-2}]^+$

y aniones $[\text{CNH} \cdots \text{CN} \cdots (\text{HCN})_{n-2}]^-$.

Este reordenamiento aumenta en forma significativa la afinidad protónica de los complejos $(\text{HNC})_n$ en comparación con los monómeros (ver Cuadro 4.27).

Los valores calculados reproducen bien a los experimentales de afinidad protónica en los monómeros (170.4 kcal/mol para HCN y 184.6 kcal/mol para HNC) y de contribución entálpica a la acidez de HCN (350.90 ± 0.20).

En los monómeros próximos a las especies cargadas, la distancia de enlace de hidrógeno resulta muy corta, y crece gradualmente al alejarse de aquellas. La

Cuadro 4.24: Acidez [kcal/mol] de los complejos $(\text{HCN})_n$ (referencia: complejos lineales neutros).

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
1	347.45	349.67	356.70	355.59
2	329.23	333.74	337.38	338.60
3	322.24	330.89	331.36	334.99
4	317.66	327.09	327.18	330.69
5	315.47	325.33	325.23	328.65
6	314.12	324.16	323.97	327.31
7	313.32			
8	312.82	323.08	322.80	
9	312.45			
10	312.16			

Cuadro 4.25: Afinidad protónica [kcal/mol] de los complejos $(\text{HCN})_n$ (referencia: complejos lineales neutros).

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
1	167.92	167.07	167.82	173.92
2	186.55	183.21	185.01	191.01
3	194.28	189.54	191.75	196.94
4	198.05	191.78	194.21	199.69
5	199.93	191.77	194.96	200.36
6	201.21	192.86	196.14	201.61
7	201.97			
8	202.44	193.88	197.23	
9	202.81			
10	203.08			

Cuadro 4.26: Acidez [kcal/mol] de los complejos $(\text{HNC})_n$ (referencia: complejos lineales neutros).

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
1	334.41	331.80	339.12	337.74
2	304.91	300.00	304.52	305.97
3	287.46	282.27	284.39	288.63
4	273.21	264.13	266.73	271.05
5	260.80	248.11	251.42	255.94
6	249.55	232.76	236.89	241.64
7	239.06			
8	229.73	203.80	209.71	
9	219.84			
10	210.04			

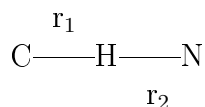
Cuadro 4.27: Afinidad protónica [kcal/mol] de los complejos $(\text{HNC})_n$ (referencia: complejos lineales neutros).

n	B3LYP/ 6-31+G**	MP2/ 6-31+G**	MP2/ cc-pVTZ	MP2/ aug-cc-pVTZ
1	180.96	184.94	185.40	191.77
2	210.88	216.95	217.88	223.64
3	229.06	238.16	238.72	243.30
4	242.51	254.74	254.66	259.33
5	254.60	268.99	268.77	273.07
6	265.79	284.27	283.22	287.27
7	276.23			
8	285.53	313.15	310.33	
9	295.42			
10	305.20			

Cuadro 4.28: Distancia [\AA] entre los átomos pesados extremos en los complejos lineales neutros y cargados, calculadas con B3LYP/6-31+G**.

n	$(\text{HCN})_n$	$(\text{HNC})_n$	sistemas protonados	sistemas deprotonados
1	1.158	1.176	1.140	1.184
2	5.604	5.410	5.057	5.197
3	9.944	9.535	9.132	9.207
4	14.254	13.626	13.233	13.412
5	18.550	17.694	17.460	17.641
6	22.841	21.756	21.709	21.892
7	27.128	25.810	25.971	26.154
8	31.417	29.859	30.237	30.422
9	35.698	33.907	34.508	34.691
10	39.980	37.953	38.781	38.964

Figura 4.24: Definición de r_1 y r_2 .



distancia entre átomos pesados, que se muestra en el Cuadro 4.28, resulta siempre menor en las especies cargadas que en el agregado $(\text{HCN})_n$ debido al mencionado acortamiento en la distancia de enlace de hidrógeno.

En los complejos $(\text{HNC})_n$, la protonación/deprotonación produce espontáneamente generación de moléculas HCN. Como las moléculas HCN presentan mayores distancias de enlace de hidrógeno, el acortamiento debido a la presencia de especies cargadas resulta compensado.

4.3.4. Análisis general de la geometría y densidad electrónica.

Se han considerado la geometría y la densidad electrónica alrededor del enlace de hidrógeno en las estructuras de energía mínima y estados de transición.

La geometría de los complejos fue analizada usando el modelo de valencia de enlace propuesto por Pauling, en el cual la valencia total del átomo de hidrógeno en un enlace de hidrógeno (Figura 4.24) debería ser igual a 1 según la ecuación 4.1.

$$e^{(r_{01}-r_1)/b} + e^{(r_{02}-r_2)/b} = 1 \quad (4.1)$$

En esta ecuación se encuentran una contribución de EH y una contribución de enlace covalente. Los parámetros r_{01} y r_{02} representan la distancia de enlace para los sistemas aislados, mientras b es un parámetro ajustable que vale aproximadamente 0.4. Mediante una reformulación de la ecuación 4.1 se obtiene la relación de Steiner-Limbach expresada en la ecuación 4.2 [144-147], donde la distancia entre los átomos pesados involucrados en el enlace de hidrógeno ($r_1 + r_2$) se relaciona con la posición relativa del átomo de hidrógeno ($r_1 - r_2$) en una disposición lineal de los átomos involucrados:

$$(r_1 + r_2) = 2r_{02} + (r_1 - r_2) + 2b \ln(1 + e^{(r_{01}-r_{02}-r_1+r_2)/b}) \quad (4.2)$$

La Figura 4.25 grafica tales relaciones geométricas para todos los enlaces de hidrógeno en las estructuras de energía mínima y estados de transición, calculadas con B3LYP/6-31+G** (254 casos).

La forma de la curva indica que el proceso de transferencia protónica (valores de $r_1 - r_2$ próximos a cero) ocurre con una compresión del sistema (valores pequeños de $r_1 + r_2$). Y se aprecia claramente que los valores obtenidos con el cálculo se ajustan muy bien a la relación Steiner-Limbach.

La cantidad de enlaces de hidrógeno considerados y su distribución desde covalentes hasta enlaces débilmente ligantes permiten estudiar la evolución de los parámetros de densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para CH y NH. La Figura 4.26 muestra los resultados de la densidad electrónica y su Laplaciano en el punto crítico de enlace, ρ_{BCP} y $\nabla^2\rho_{BCP}$, para los enlaces NH (similares resultados se obtienen para los enlaces CH).

La densidad electrónica ρ_{BCP} se relacionó exponencialmente con las distancias interatómicas mediante dos funciones: una para interacciones de capa cerrada y otra para interacciones de capa abierta. Fue descripta previamente la forma de integrar ambas ecuaciones exponenciales en una sola función de ajuste [148].

El Laplaciano muestra valores negativos para interacciones de capa abierta y presenta un valor máximo en la región positiva que corresponde a enlaces de capa cerrada. Se había descripto un comportamiento similar en el rango de interacciones débiles a enlaces covalentes $F \cdots H$ [148].

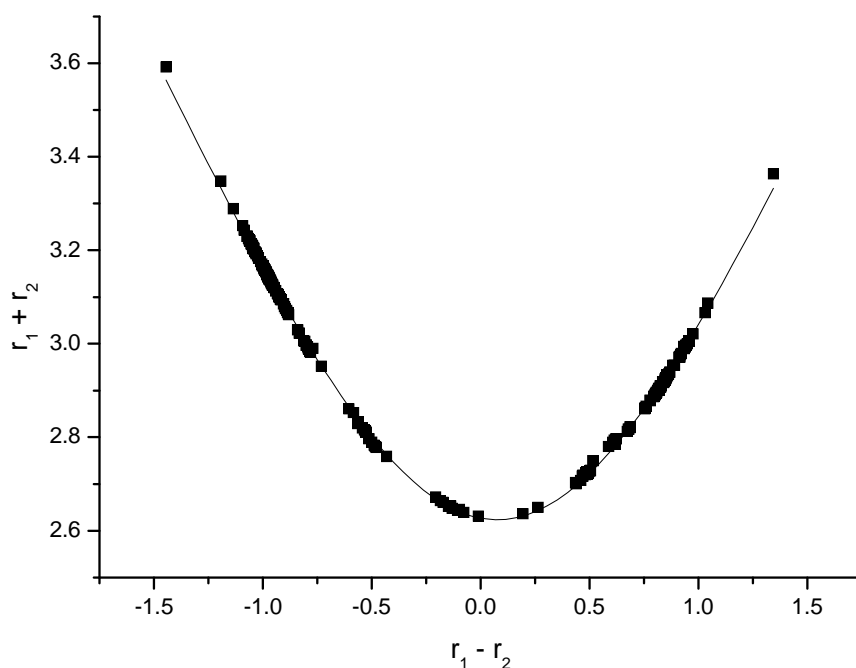


Figura 4.25: Correlación Steiner-Limbach: distancia entre los átomos pesados ($r_1 + r_2$) *vs.* posición relativa del átomo de hidrógeno ($r_1 - r_2$), para todos los enlaces de hidrógeno en las estructuras de energía mínima y estados de transición, calculadas con B3LYP/6-31+G**. Curva ajustada correspondiente a la ecuación 4.2, con los siguientes parámetros ajustados: $r_{01} = 1,04654 \pm 0,0006$, $r_{02} = 0,9708 \pm 0,0009$, $b = 0,437 \pm 0,002$, $r^2 = 0,999$, número de puntos $n = 254$.

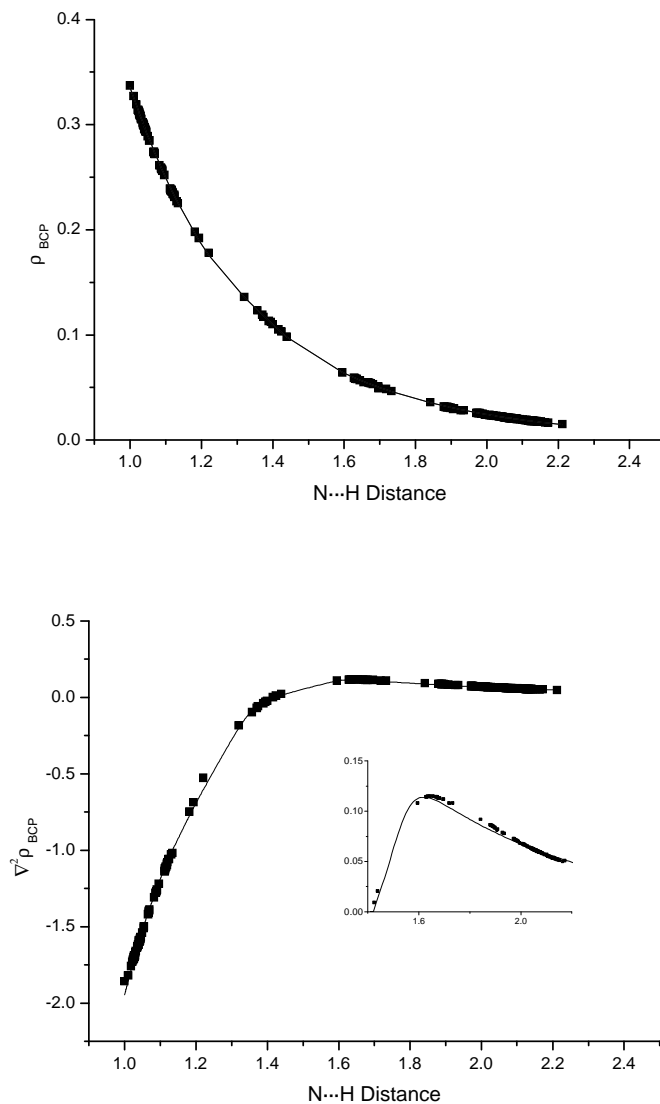


Figura 4.26: Densidad electrónica y Laplaciano de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace *vs.* distancia N...H [Å]. La región positiva del Laplaciano se muestra en detalle. Puntos ajustados con la función de dos ecuaciones exponenciales descrita en la referencia 148. Coeficientes de correlación cuadrática obtenidos para las curvas ajustadas $r^2_{(\rho_{BCP})} = 0,99998$ y $r^2_{(\nabla^2 \rho_{BCP})} = 0,9998$, número de puntos $n = 253$.

Cuadro 4.29: Traza promedio del tensor poder de rotación óptica $\kappa(\omega) = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.] de HOOCH_3 en la geometría de equilibrio (ángulo dihedro: 134.9°) para $\omega=0$. El número de funciones gaussianas contraídas se muestra entre paréntesis. La energía de campo autoconsistente (E_{SCF}) se da en unidades atómicas.

Formalismo	conjunto de funciones de base (N° de funciones)			
	6-31G(d) (65)	aug-cc- pCVTZ (307)	13s10p5d2f/ 8s4p1d ^a (383)	13s10p5d2f/ 8s4p1d ^b (383)
(R,L)	-1.44	-1.19	-1.19	-1.19
(P,L)	-1.14	-1.19	-1.18	-1.19
(F,L)	-138.5	-15.9	-1.80	-1.77
(R,K)	4.19	-0.53	-1.16	-1.17
(P,K)	5.30	-0.52	-1.15	-1.16
(F,K)	-927.30	-24.10	-1.79	-1.81
E_{SCF}	-189.802078	-189.878380	-189.891328	-189.891328

^aOrigen de coordenadas en la posición O_1 .

^bOrigen de coordenadas en la posición O_2 .

4.4. Metilhidroperóxido: poder de rotación óptica (ORP); contribuciones atómicas.

Los resultados de los cálculos se muestran en los Cuadros 4.29-4.31 y en las Figuras 4.27-4.33.

Tanto los resultados representados en las figuras como los expuestos en los Cuadros 4.29-4.31 se calcularon con aproximación de fase aleatoria (RPA), utilizando los diferentes formalismos implementados en el programa SYSMO [167].

4.4.1. Poder de rotación óptica (ORP).

El Cuadro 4.29 muestra la traza promedio del tensor poder de rotación óptica, o poder de rotación óptica promedio, $\kappa(\omega) = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.] en el límite de frecuencia $\omega=0$ para la geometría de equilibrio (ángulo dihedro: 134.9°). Los resultados correspondientes a los formalismos (**P,L**), (**R,K**) y (**P,K**) son próximos a los obtenidos con el formalismo (**R,L**) para los conjuntos de funciones de base aug-cc-pCVTZ y 13s10p5d2f/8s4p1d. Comparando los resultados para los tres conjuntos de funciones empleados, puede verse que la calidad del conjunto de funciones de base 13s10p5d2f/8s4p1d es suficientemente buena para asegurar que

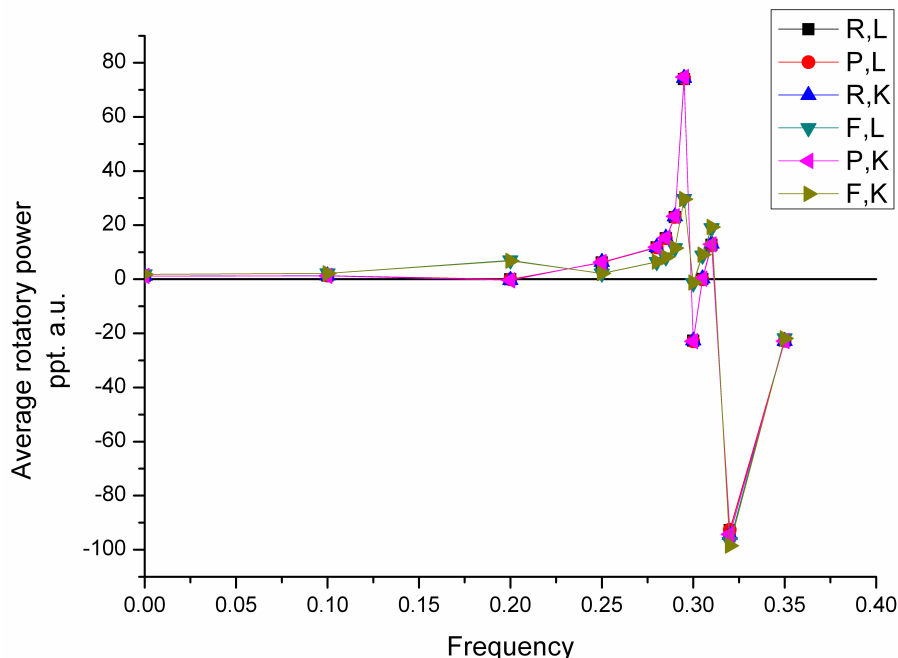


Figura 4.27: Poder de rotación óptica $\kappa(\omega) = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.] de HOOCH_3 , calculado con diversos formalismos, en función de la frecuencia ω de la luz incidente.

se ha alcanzado el límite Hartree-Fock porque los cálculos de κ para dos distintos orígenes de coordenadas, O_1 y O_2 , difieren en menos de 1% de la propiedad (satisfacen las condiciones expresadas en las ecuaciones 2.522.53) y los valores de κ resultan muy similares para todos los formalismos.

La dependencia del poder de rotación óptica respecto de la frecuencia de la luz incidente se ha graficado en la Figura 4.27, que muestra que la resonancia entre dicha frecuencia y las frecuencias naturales de la molécula estudiada se produce a un valor $\omega \simeq 0,3$.

4.4.2. Contribuciones atómicas al poder de rotación óptica.

Con valores de frecuencia ω entre 0.0 y 0.3 a.u. se calcularon las contribuciones atómicas y el valor total de la traza promedio del tensor poder de rotación óptica $\kappa(\omega) = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.] de HOOCH_3 en la geometría de equilibrio (ángulo dihedro: 134.9°). Los resultados se muestran en los Cuadros 4.30 y 4.31. Estos resultados indican que:

(i) el conjunto de funciones de base 13s10p5d2f/8s4p1d aún resulta pequeño para representar al poder rotatorio promedio en los formalismos basados en fuerza;

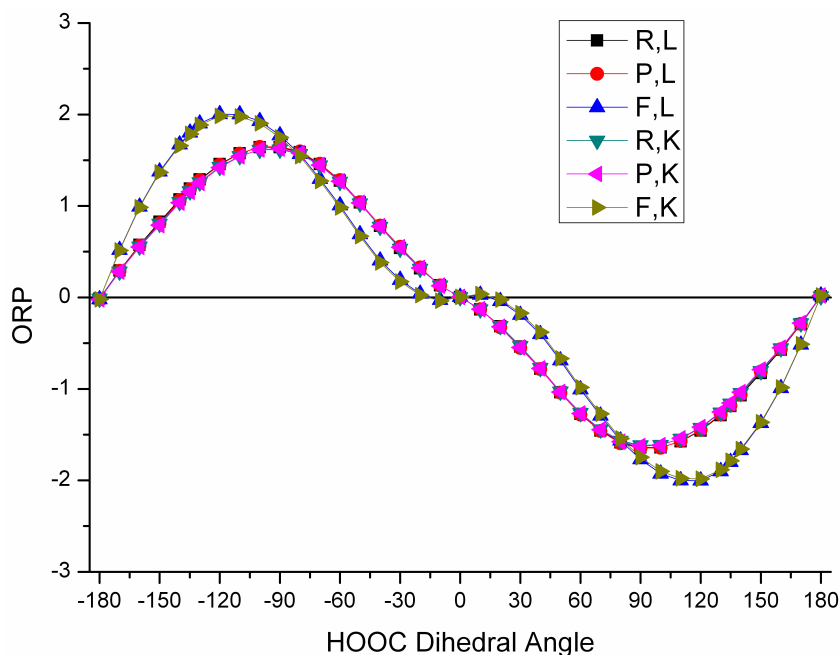


Figura 4.28: Poder de rotación óptica promedio $ORP = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.] de $HOOCH_3$ en el límite $\omega=0$ en función del ángulo dihedro $HOOC$, en diferentes formalismos. (Conjunto de funciones de base 13s10p5d2f/8s4p1d).

- (ii) las contribuciones atómicas resultan similares en los formalismos basados en torque y diferentes a las obtenidas con formalismos de fuerza;
- (iii) aunque la contribución del átomo O_1 exhibe la diferencia más notable entre los formalismos de fuerza (contribución O_1 negativa y de considerable magnitud) y los de torque (contribución O_1 nula), le sigue en importancia la contribución correspondiente al átomo O_2 ;
- (iv) en general, las contribuciones correspondientes a los átomos O_1 y O_2 son primordialmente responsables de las diferencias que para el valor total de κ presentan los diferentes formalismos.

La Figura 4.28 grafica la evolución del poder de rotación óptica promedio (ORP promedio) en función del ángulo dihedro $HOOC$, con rango $[-180^\circ; 180^\circ]$ y conjunto de funciones de base 13s10p5d2f/8s4p1d.

Considerando que en la molécula estudiada se distinguen la conformación estructural del enantiómero P en el rango $[0^\circ; 180^\circ]$ y la del enantiómero M en el rango $[-180^\circ; 0^\circ]$, puede verse que resultan negativos los valores del poder de rotación óptica para el enantiómero P y positivos para el enantiómero M , excepto en los formalismos (F,L) y (F,K) y ángulos próximos a 0° , donde el ORP presenta pequeños valores con signo opuesto a los demás obtenidos para el mismo

Cuadro 4.30: Partición del poder de rotación óptica promedio, $\kappa(\omega) = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.], del enantiómero P de HOOCH_3 en la geometría de equilibrio (ángulo dihedro: 134.9°) en contribuciones atómicas, en función de la frecuencia angular ω de la onda monocromática incidente. El valor de ω [a.u.] se muestra entre paréntesis. Cálculos efectuados con conjunto de funciones de base 13s10p5d2f/8s4p1d y origen en el átomo O_1 .

Átomo	Formalismo	$\kappa(0.0)$	$\kappa(0.20)$	$\kappa(0.25)$
	(R,L)	-1.194	0.024	-6.139
	(P,L)	-1.186	0.081	-6.159
O_1	[R,K (O_1)]	0.000	0.000	0.000
O_2	[R,K (O_2)]	-0.374	3.236	-3.025
H_1	[R,K (H_1)]	0.194	-1.098	1.008
C_1	[R,K (C_1)]	-0.148	-0.861	-1.037
$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$	[R,K ($\text{H}_{2,3,4}$)]	-0.839	-0.949	-3.249
total	(R,K)	-1.167	0.328	-6.303
O_1	[P,K (O_1)]	0.000	0.000	0.000
O_2	[P,K (O_2)]	-0.368	3.317	-3.067
H_1	[P,K (H_1)]	0.192	-1.123	1.024
C_1	[P,K (C_1)]	-0.150	-0.882	-1.025
$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$	[P,K ($\text{H}_{2,3,4}$)]	-0.833	-0.925	-3.255
total	(P,K)	-1.158	0.387	-6.323
O_1	[F (O_1), L]	-2.974	-12.302	2.222
O_2	[F (O_2), L]	2.026	8.449	-0.437
H_1	[F (H_1), L]	-0.691	-2.833	-2.009
C_1	[F (C_1), L]	0.040	-1.732	0.831
$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$	[F ($\text{H}_{2,3,4}$), L]	-0.223	1.434	-2.693
total	(F,L)	-1.822	-6.984	-2.086
O_1	[F (O_1), K]	-3.530	-18.042	5.311
O_2	[F (O_2), K]	2.589	14.351	-3.633
H_1	[F (H_1), K]	-0.803	-4.016	-1.413
C_1	[F (C_1), K]	0.088	-1.206	0.517
$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$	[F ($\text{H}_{2,3,4}$), K]	-0.152	2.094	-2.957
total	(F,K)	-1.808	-6.819	-2.175
O_1	[F,K (O_1)]	0.000	0.000	0.000
O_2	[F,K (O_2)]	-1.517	-8.331	3.013
H_1	[F,K (H_1)]	0.609	2.685	-0.674
C_1	[F,K (C_1)]	0.238	2.423	-2.356
$\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$	[F,K ($\text{H}_{2,3,4}$)]	-1.137	-3.596	-2.157
total	(F,K)	-1.808	-6.819	-2.175

Cuadro 4.31: Partición del poder de rotación óptica promedio, $\kappa(\omega) = 1/3 \kappa_{\alpha\alpha}(\omega)$ [ppt a.u.], del enantiómero *P* de HOOCH3 en la geometría de equilibrio (ángulo dihedro: 134.9°) en contribuciones atómicas, en función de la frecuencia angular ω de la onda monocromática incidente. El valor de ω [a.u.] se muestra entre paréntesis. Cálculos efectuados con conjunto de funciones de base 13s10p5d2f/8s4p1d y origen en el átomo O_1 .

Átomo	Formalismo	$\kappa(0.28)$	$\kappa(0.29)$	$\kappa(0.30)$
	(R,L)	-11.686	-22.940	22.768
	(P,L)	-11.713	-23.016	22.990
O_1	[R,K (O_1)]	0.000	0.000	0.000
O_2	[R,K (O_2)]	-2.006	-1.735	3.187
H_1	[R,K (H_1)]	-0.121	-3.346	16.619
C_1	[R,K (C_1)]	-3.664	-9.057	14.198
H_2, H_3, H_4	[R,K ($H_{2,3,4}$)]	-6.049	-9.012	-11.322
total	(R,K)	-11.841	-23.149	22.681
O_1	[P,K (O_1)]	0.000	0.000	0.000
O_2	[P,K (O_2)]	-2.048	-1.822	3.427
H_1	[P,K (H_1)]	-0.104	-3.320	16.621
C_1	[P,K (C_1)]	-3.655	-9.049	14.228
H_2, H_3, H_4	[P,K ($H_{2,3,4}$)]	-6.063	-9.036	-11.371
total	(P,K)	-11.869	-23.228	22.904
O_1	[F (O_1), L]	7.327	28.322	-90.547
O_2	[F (O_2), L]	-3.342	-18.791	77.504
H_1	[F (H_1), L]	-6.084	-12.895	11.900
C_1	[F (C_1), L]	-0.321	-2.731	11.091
H_2, H_3, H_4	[F ($H_{2,3,4}$), L]	-3.944	-5.356	-8.437
total	(F,L)	-6.363	-11.451	1.511
O_1	[F (O_1), K]	11.056	36.002	-103.783
O_2	[F (O_2), K]	-7.153	-26.510	90.325
H_1	[F (H_1), K]	-5.491	-11.822	10.304
C_1	[F (C_1), K]	-0.765	-3.736	13.087
H_2, H_3, H_4	[F ($H_{2,3,4}$), K]	-4.083	-5.440	-8.702
total	(F,K)	-6.435	-11.506	1.230
O_1	[F,K (O_1)]	0.000	0.000	0.000
O_2	[F,K (O_2)]	5.054	12.760	-22.483
H_1	[F,K (H_1)]	-1.603	-5.834	19.707
C_1	[F,K (C_1)]	-4.577	-10.217	14.579
H_2, H_3, H_4	[F,K ($H_{2,3,4}$)]	-5.309	-8.214	-10.574
total	(F,K)	-6.435	-11.506	1.230

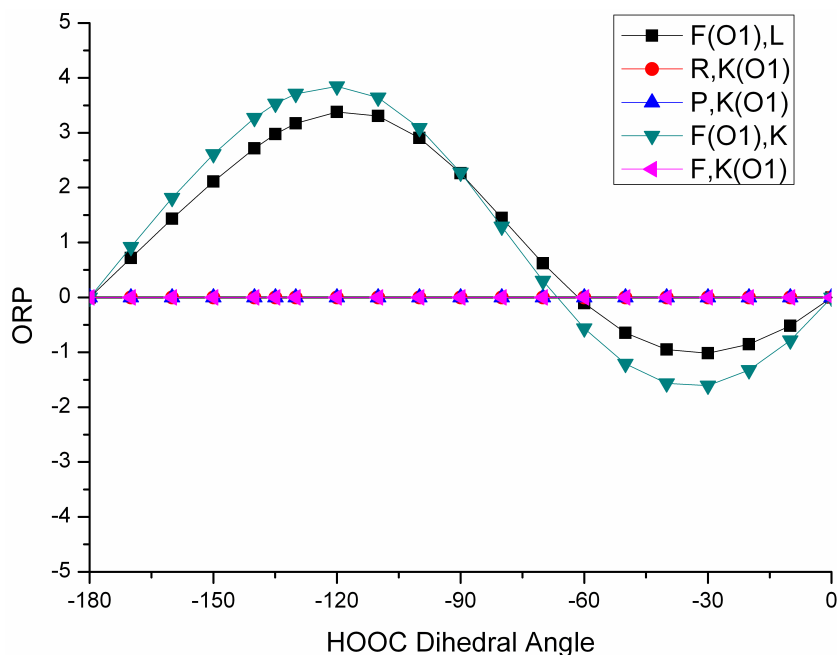


Figura 4.29: Contribución del átomo de oxígeno O_1 al poder rotatorio promedio [ppt a.u.] de $HOOCH_3$ en el límite $\omega=0$ en función del ángulo dihedro $HOOC$, en diferentes formalismos.

enantiómero.

En el peróxido de hidrógeno, en cambio, el poder de rotación óptica puede ser positivo o negativo para determinado enantiómero según el valor del ángulo dihedro [165, 192].

Los resultados obtenidos con los formalismos (F,L) y (F,K) se distinguen presentando un máximo en -120° , mientras con los demás formalismos el máximo se encuentra próximo a -90° .

También en las moléculas $HOOH$ y H_2NNH_2 se describió el perfil diferente que se obtiene con los formalismos (F,L) y (F,K) [165, 166].

Las Figuras 4.29-4.33 grafican las contribuciones al poder rotatorio promedio $\kappa(0)$, en función del ángulo dihedro $HOOC$, de los átomos O_1 , O_2 , C_1 , H_1 y la suma de las contribuciones atómicas de los hidrógenos (H_2, H_3, H_4) pertenecientes al grupo metilo.

Entre los formalismos de torque, los valores $[R,K(I)]$ y $[P,K(I)]$ resultan muy próximos y difieren levemente del grupo de valores $[F,K(I)]$.

Los formalismos de fuerza $[F(I),L]$ y $[F(I),K]$, que serían equivalentes en el límite Hartree-Fock, definen otro grupo de valores numéricos próximos entre sí.

Las contribuciones atómicas obtenidas con los formalismos de fuerza son sis-

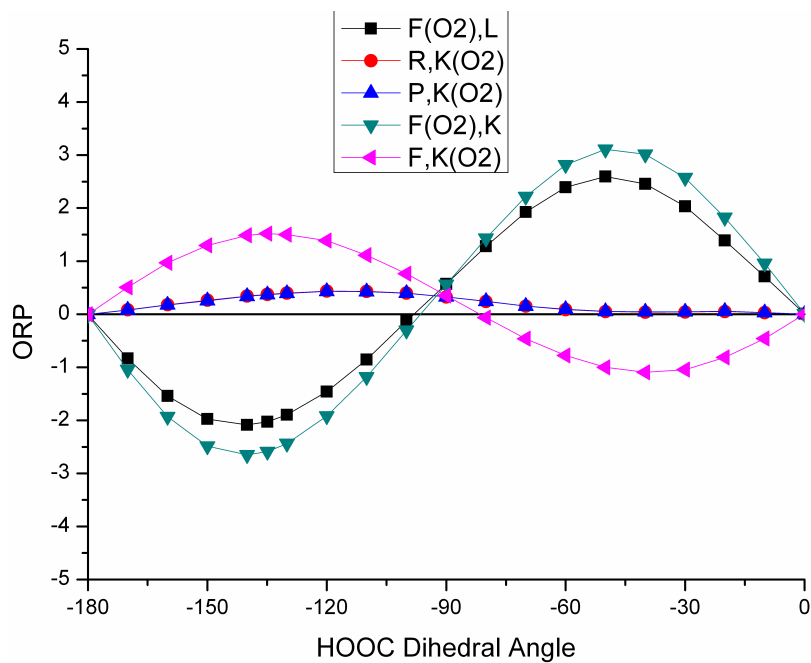


Figura 4.30: Contribución del átomo de oxígeno O_2 al poder rotatorio promedio [ppt a.u.] de $HOCH_3$ en el límite $\omega=0$ en función del ángulo dihedro HOOC, en diferentes formalismos.

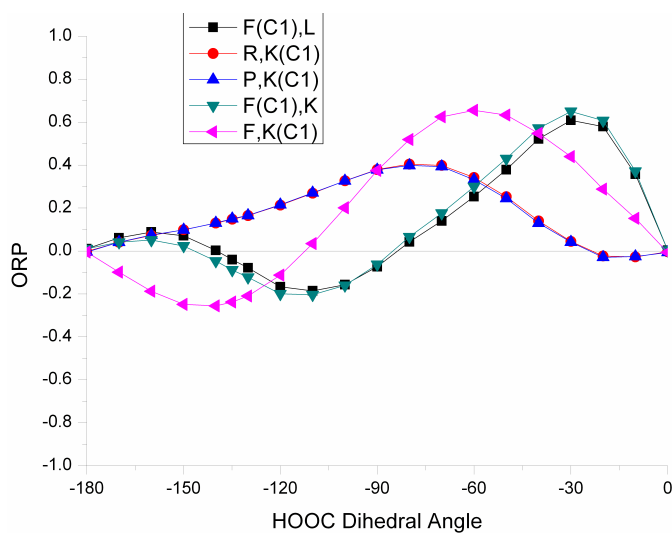


Figura 4.31: Contribución del átomo de carbono C_1 al poder rotatorio promedio [ppt a.u.] de $HOCH_3$ en el límite $\omega=0$ en función del ángulo dihedro HOOC, en diferentes formalismos.

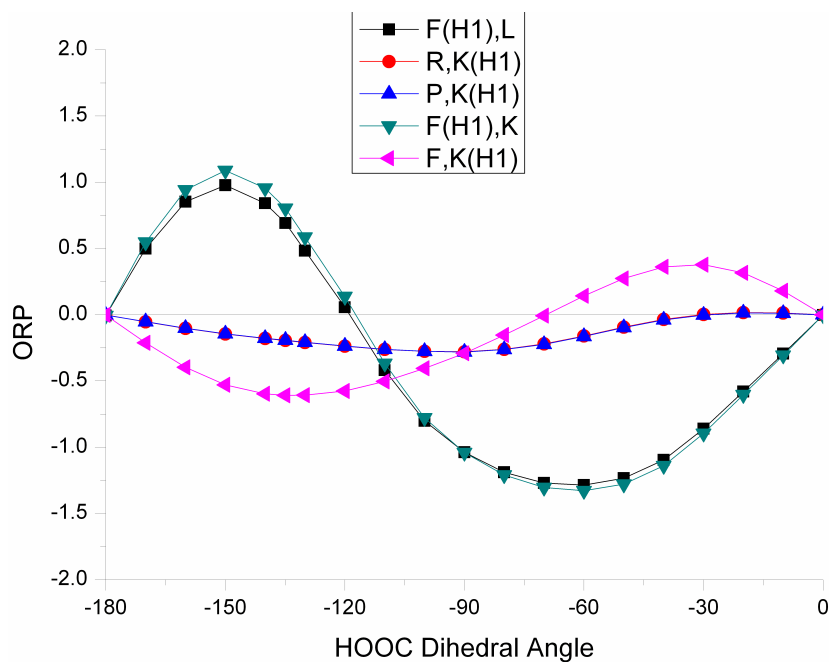


Figura 4.32: Contribución del átomo de hidrógeno H_1 al poder rotatorio promedio [ppt a.u.] de HOOCH_3 en el límite $\omega=0$ en función del ángulo dihedro HOOC, en diferentes formalismos.

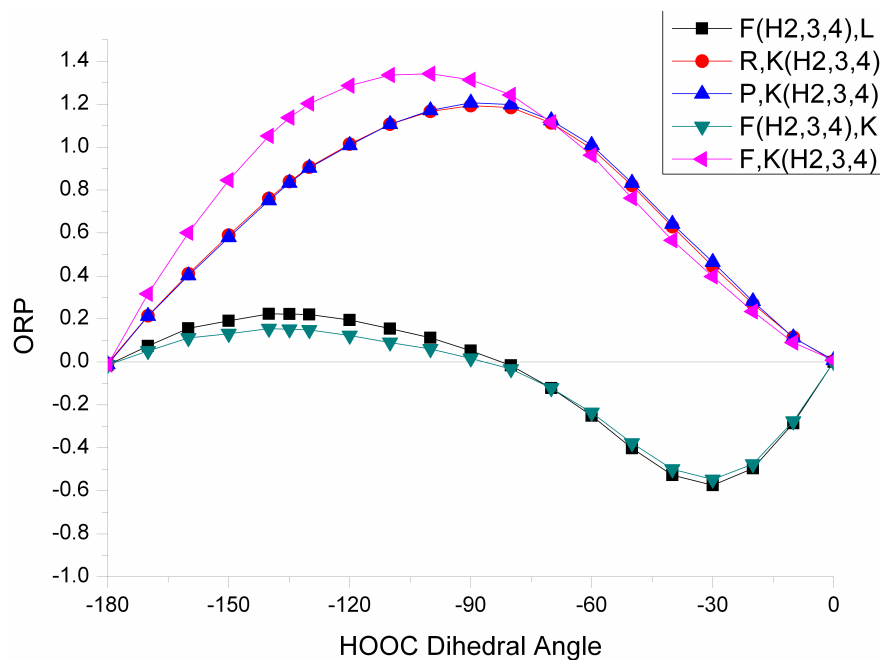


Figura 4.33: Contribución de los átomos de hidrógeno (H_2, H_3, H_4) pertenecientes al grupo metilo, al poder rotatorio promedio [ppt a.u.] de HOOCH_3 en el límite $\omega=0$ en función del ángulo dihedro HOOC, en diferentes formalismos.

temáticamente mayores en valor absoluto que las obtenidas con formalismos de torque.

El átomo genérico I fue definido en la referencia [189] como la región espacial coincidente con el dominio de operadores como los expresados en las ecuaciones 2.55, 2.57. En estas ecuaciones se ve que la fuerza y el momento totales son inversamente proporcionales a la misma potencia de la distancia electrón-núcleo, $|r_i - R_I|^{-2}$, pero el momento depende también de \mathbf{R}_I . Y los resultados de este trabajo confirmarían que los dominios de los operadores $F_{n\alpha}^I$ y $K_{n\alpha}^I$ no coinciden, lo que ya se había encontrado para H_2O_2 [165].

4.4.2.1. Contribución del átomo de oxígeno O_1 .

En la Figura 4.29 puede verse que los valores obtenidos para el átomo de oxígeno O_1 con esquemas de fuerza, $[\mathbf{F}(\text{O}_1), \mathbf{L}]$ y $[\mathbf{F}(\text{O}_1), \mathbf{K}]$, toman valores próximos entre sí y presentan un mismo patrón, con máximo en $\Phi \simeq -120^\circ$ y mínimo en $\Phi \simeq -30^\circ$.

4.4.2.2. Contribución del átomo de oxígeno O_2 .

La Figura 4.30 muestra que la contribución del átomo de oxígeno O_2 presenta valores $[\mathbf{R}, \mathbf{K}(\text{O}_2)]$ y $[\mathbf{P}, \mathbf{K}(\text{O}_2)]$ prácticamente iguales. Aunque los valores $[\mathbf{F}, \mathbf{K}(\text{O}_2)]$ difieren de los anteriores, puede notarse que siguen el mismo patrón, por lo que podría definirse un grupo con los resultados de los formalismos de torque.

La misma contribución atómica presenta con los formalismos de fuerza valores $[\mathbf{F}(\text{O}_2), \mathbf{L}]$ y $[\mathbf{F}(\text{O}_2), \mathbf{K}]$ próximos entre sí, pero con un patrón diferente al del grupo anterior. El mínimo se encuentra según estos formalismos en $\Phi \simeq -140^\circ$ y el máximo en $\Phi \simeq -50^\circ$.

Al comparar el grupo de resultados de los esquemas de fuerza con el grupo de valores obtenidos de los esquemas de torque, podrían calificarse los respectivos patrones como opuestos. Cabe resaltar que estos comportamientos no se deben a insuficiente convergencia de las contribuciones atómicas en los esquemas de fuerza.

4.4.2.3. Contribución del átomo de carbono C_1 .

Para el átomo de carbono, C_1 , los valores $[\mathbf{R}, \mathbf{K}(\text{C}_1)]$ y $[\mathbf{P}, \mathbf{K}(\text{C}_1)]$ resultan prácticamente coincidentes y forman con los valores $[\mathbf{F}, \mathbf{K}(\text{C}_1)]$ un grupo distinguible del correspondiente a los resultados $[\mathbf{F}(\text{C}_1), \mathbf{L}]$ y $[\mathbf{F}(\text{C}_1), \mathbf{K}]$, lo que se evidenciaría mediante una disminución de la escala gráfica en la Figura 4.31.

Puede notarse también que los valores provenientes de los esquemas de fuerza presentan, además de un máximo y un mínimo absoluto, un máximo relativo (correspondiente a $\Phi \simeq -160^\circ$).

4.4.2.4. Contribución del átomo de hidrógeno H_1 .

La Figura 4.32 muestra como en simetría axial y en mitad de escala las características de la Figura 4.29. Es decir que el átomo de hidrógeno H_1 contribuye al poder rotatorio según un patrón opuesto al correspondiente al átomo de oxígeno O_2 , y en $\simeq 50\%$ del valor absoluto de lo que contribuye el átomo O_2 .

4.4.2.5. Contribución de los átomos de hidrógeno (H_2, H_3, H_4).

En la Figura 4.33 puede verse que la contribución conjunta de los átomos de hidrógeno (H_2, H_3, H_4) pertenecientes al grupo metilo presenta, además de las características comunes a las demás contribuciones atómicas en cuanto a la diferenciación entre esquemas de torque y esquemas de fuerza, un rasgo particular: los formalismos de torque no evidencian mínimo sino sólo un máximo.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1. Acoplamiento nuclear indirecto flúor-flúor y bases localmente densas en hidrocarburos fluorados.

Se presentaron los resultados de cálculos *ab initio* SOPPA del acoplamiento nuclear indirecto de espín flúor-flúor para difluoroetino, 1,2-difluoroeteno, -propeno, -etano y -propano, analizándose el valor total de la constante de acoplamiento y sus cuatro contribuciones: DSO, PSO, SD y FC.

Se encontró que la contribución PSO es la más importante y que los valores absolutos de las cuatro contribuciones siguen el orden $|PSO| > |SD| > |FC| > |DSO|$ para todas las moléculas estudiadas excepto *synperiplanar*-1,2-difluoroetano y *synperiplanar*-1,2-difluoropropano, donde la contribución más importante es FC. En los sistemas múltiplemente enlazados, la contribución FC equivale a 16 % o menos de la contribución PSO. La contribución SD es generalmente del mismo orden de magnitud que la contribución PSO, excepto en los acoplamientos *trans* de los difluoroalquenos. Los más pequeños términos *non-contact* se encontraron en los acoplamientos *synperiplanar* F-F de los 1,2-difluoroalcanos. En estas últimas moléculas se encontraron también los mayores términos FC. Además, se observó que los términos PSO son generalmente mayores en factor entre 1.5 y 4.5 en los acoplamientos *trans* o *antiperiplanar* que en los correspondientes *cis* o *synperiplanar*. Las contribuciones PSO son también mayores en los difluoroalquenos que en los difluoroalcanos, y se encontraron valores particularmente grandes de la contribución PSO para los acoplamientos *trans* F-F en los difluoroalquenos. La contribución SD es menor en los acoplamientos *trans* que en los *cis*, pero es mayor en los acoplamientos *antiperiplanar* que en los *synperiplanar*. Por otro lado, SD

es mayor a través de doble enlace C-C que a través de enlace simple.

Con respecto al signo de las cuatro contribuciones o de la constante total de acoplamiento, se ha visto que la contribución FC es positiva en difluoroetano y en los acoplamientos *cis* o *synperiplanar* y negativa en los acoplamientos *trans* o *antiperiplanar* (lo que coincide con un análisis anterior del acoplamiento J a nivel DFT [73]). La contribución SD es positiva para todas las moléculas, mientras la contribución PSO es negativa. La constante total de acoplamiento F-F es consecuentemente negativa excepto en los *synperiplanar*-1,2-difluoroalcanos.

El propósito principal de este estudio ha sido, sin embargo, encontrar LDBSs que reproduzcan con fidelidad los resultados de grandes conjuntos de funciones de base para cálculos de la constante de acoplamiento espín-espín con menor número de funciones de base. Se ha encontrado que la mejor elección del conjunto de funciones de base para cada átomo de los compuestos modelo estudiados depende de su ubicación respecto de los núcleos cuyo acoplamiento se calcula y depende también de la conformación de estos últimos. Los átomos de carbono situados fuera del camino de enlace que conecta los núcleos acoplados pueden ser descritos con conjuntos menores de funciones de base (cc-pVDZ) que aquellos átomos ubicados en el camino de acoplamiento (cc-pVTZ), aunque un buen conjunto de funciones de base en los últimos átomos es más importante para las estructuras en conformación *trans* F-F que para aquellas en conformación *cis* F-F. El conjunto de funciones de base para los átomos de hidrógeno directamente ligados al camino de acoplamiento es más importante en las moléculas con conformación *cis* o *synperiplanar* F-F (cc-pVDZ) que en las moléculas con conformación *trans* o *antiperiplanar* F-F. Los átomos de hidrógeno no directamente ligados al camino de acoplamiento pueden ser descritos por un conjunto mínimo de funciones de base.

Se ha desprendido de este trabajo el siguiente esquema de LDBS como sugerencia para compuestos y acoplamientos equivalentes a los aquí estudiados:

- aug-cc-pVTZ-J para los átomos acoplados (aquí flúor)
- cc-pVTZ para los átomos en el camino de acoplamiento (aquí carbono)
- cc-pVDZ para los átomos de carbono e hidrógeno (sólo para acoplamientos *cis* o *synperiplanar*) directamente ligados al camino de acoplamiento
- un conjunto mínimo de funciones de base para los átomos de hidrógeno no directamente ligados al camino de acoplamiento y para los átomos de hidrógeno directamente ligados al camino de acoplamiento en casos de acoplamientos *trans* o *antiperiplanar*.

Estas sugerencias no deben ser aplicadas sin otros tests a un grupo fenilo adjunto al camino de acoplamiento.

5.2. Efectos cooperativos sobre energías y acoplamientos magnéticos nucleares en complejos lineales $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$, $n=1-6$.

Se presentó un estudio de energías de interacción y constantes de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín intra- e inter-moleculares en las series de complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ ($n=1-6$). La optimización de geometrías y el cálculo de energías de interacción se realizaron con nivel de aproximación MP2/cc-pVTZ frozen core. Las constantes de acoplamiento fueron calculadas con la aproximación SOPPA y utilizando conjuntos de funciones de base localmente densas basadas en cc-pVTZ-J.

Se han confirmado en las dos series de complejos los efectos cooperativos, provocados por la formación de enlaces de hidrógeno, sobre las energías de interacción.

Se obtuvo correlación lineal entre las energías de interacción de las series $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$. La pendiente de la gráfica obtenida indica cuál de los complejos, en este caso los $(\text{HNC})_n$, presenta mayor efecto cooperativo.

También las distancias intermoleculares evidenciaron los efectos cooperativos: la longitud de todos los enlaces de hidrógeno disminuyó con el aumento del tamaño del complejo. El enlace de hidrógeno ubicado en el centro de la cadena de moléculas mostró con mayor intensidad tal efecto.

Se obtuvo aceptable correlación lineal al comparar las 15 distancias intermoleculares correspondientes en las dos series de complejos.

Los acoplamientos intramoleculares evidenciaron crecimiento en valor absoluto, principalmente debido a incremento similar en la contribución FC, y los intermoleculares mostraron drástico decrecimiento al alejarse de las unidades próximas, siendo nuevamente el término FC la contribución principal a los acoplamientos entre unidades próximas.

Se comprobó que la variación en los acoplamientos intramoleculares se debe casi enteramente a efectos electrónicos, y no geométricos.

Del análisis de las constantes de acoplamiento nuclear indirecto espín-espín intra e intermoleculares y sus cuatro contribuciones, se ha podido concluir que la formación de enlaces de hidrógeno produce en la densidad electrónica de cada unidad molecular una modificación que favorece la transmisión electrónica in-

tramolecular de los acoplamientos espín-espín, en particular el mecanismo FC, y en menor grado el mecanismo PSO.

5.3. Estados de energía mínima y de transición de complejos $(\text{HCN})_n$ y $(\text{HNC})_n$ lineales y cíclicos.

Se estudiaron complejos lineales y cíclicos formados por HCN y HNC mediante cálculos B3LYP y MP2.

Los resultados energéticos muestran que los complejos cíclicos son más estables que los lineales cuando están constituidos por más de cuatro monómeros.

Los efectos cooperativos se aprecian en la reducción de la longitud de enlace de hidrógeno, en el incremento de la energía de interacción y del momento dipolar por molécula.

Los estados de transición entre los complejos cíclicos $(\text{HNC})_n$ y $(\text{HCN})_n$ presentan una considerable barrera energética, por lo que, aunque existe gran diferencia de energía entre ambos sistemas, no se produce transformación espontánea de la menos estable a la más estable.

Las estructuras correspondientes a los estados de transición (TS) son altamente asimétricas, y en general la transferencia de un átomo de hidrógeno del complejo $(\text{HNC})_n$ conduce a la transformación en complejo $(\text{HCN})_n$ sin barrera adicional.

La protonación o deprotonación en los complejos lineales produce un reordenamiento de los átomos de hidrógeno para obtener la mayor cantidad de moléculas HCN y solvatar las especies cargadas. Este reordenamiento aumenta considerablemente la afinidad protónica de los complejos $(\text{HNC})_n$ en comparación con los monómeros. Para valores de n mayores que 5, la suma de energías de los sistemas protonado y deprotonado resulta menor que las energías correspondientes a los complejos aislados del mismo tamaño.

Los resultados geométricos obtenidos para las estructuras de energía mínima y estados de transición se ajustan a la gráfica Steiner-Limbach, que relaciona en los enlaces de hidrógeno la distancia entre los átomos pesados con la correspondiente posición relativa del átomo de hidrógeno.

La densidad electrónica y su Laplaciano en los puntos críticos de enlace fueron ajustados con una función que incluye dos ecuaciones exponenciales: una para las interacciones de capa abierta y otra para las de capa cerrada.

5.4. Poder de rotación óptica (ORP) y sus contribuciones atómicas en metilhidroperóxido.

De los resultados expuestos en los Cuadros 4.29-4.31 y en las Figuras 4.27-4.33 pueden derivarse algunas generalizaciones respecto al poder de rotación óptica (ORP) de la molécula de metilhidroperóxido (HOOCH_3), calculado en este trabajo con los diferentes formalismos implementados en el programa SYSMO.

Las contribuciones atómicas obtenidas con los formalismos basados en operadores de torque resultan similares entre sí y diferentes a las obtenidas con formalismos basados en operadores de fuerza.

En general, las contribuciones correspondientes a los dos átomos de oxígeno de la molécula estudiada son primordialmente responsables de las diferencias que para el valor total del poder rotatorio presentaron los diferentes formalismos.

El enantiómero P presentó valores totales de ORP negativos, mientras para el enantiómero M resultaron positivos, excepto en los formalismos (\mathbf{F}, \mathbf{L}) y (\mathbf{F}, \mathbf{K}) y ángulos próximos a 0° , donde se encontraron pequeños valores con signo opuesto a los demás obtenidos para el mismo enantiómero.

Los formalismos (\mathbf{F}, \mathbf{L}) y (\mathbf{F}, \mathbf{K}) presentaron valor máximo de ORP en -120° , mientras con los demás formalismos el máximo se encontró próximo a -90° .

La evolución de las contribuciones atómicas en función del ángulo dihedro HOOC permite diferenciar el grupo de resultados obtenidos con formalismos de torque ($[\mathbf{R}, \mathbf{K}(\text{I})]$, $[\mathbf{P}, \mathbf{K}(\text{I})]$, $[\mathbf{F}, \mathbf{K}(\text{I})]$) del grupo de resultados obtenidos con formalismos de fuerza ($[\mathbf{F}(\text{I}), \mathbf{L}]$, $[\mathbf{F}(\text{I}), \mathbf{K}]$).

Las contribuciones atómicas obtenidas con esquemas de fuerza son sistemáticamente mayores en valor absoluto que las obtenidas con esquemas de torque.

Las regiones espaciales definidas como átomos por los operadores de fuerza $F_{n\alpha}^I$ y de torque $K_{n\alpha}^I$ (ecuaciones 2.25 - 2.28) no coinciden, en general para las propiedades moleculares, lo que puede deberse a la diferente dependencia que presentan ambos operadores respecto de distancia nuclear \mathbf{R}_I .

Cabe mencionar que según los resultados obtenidos, el átomo de hidrógeno no equivalente H_1 contribuye al poder rotatorio según un patrón opuesto al correspondiente al átomo de oxígeno O_2 , y en aproximadamente la mitad del valor absoluto de lo que contribuye el átomo O_2 .

Capítulo 6

Bibliografía

Bibliografía

- [1] L. Zidek, R. Steff, V. Sklenar, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 2001, 11,275.
- [2] J. Oddershede, P. Jørgensen, N. H. F. Beebe, *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 2996.
- [3] J. Oddershede, P. Jørgensen, N. H. F. Beebe, *J. Chem. Phys.*, 1977, 25, 451.
- [4] J. Geertsen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 1984, 90, 301.
- [5] J. Geertsen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 1986, 104, 67.
- [6] J. Geertsen, J. Oddershede, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 2138.
- [7] J. Geertsen, J. Oddershede, G. E. Scuseria, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 1987, 21, 475.
- [8] J. Oddershede, J. Geertsen, G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 3056.
- [9] G. E. Scuseria, J. Geertsen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 2338.
- [10] J. Geertsen, J. Oddershede, W. T. Raynes, G. E. Scuseria, *J. Magn. Reson.*, 1991, 93, 458.
- [11] J. Geertsen, J. Oddershede, W. T. Raynes, *Magn. Reson. Chem.*, 1993, 31, 722.
- [12] W. T. Raynes, J. Geertsen, J. Oddershede, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, 52, 153.
- [13] J. Geertsen, J. Oddershede, W. T. Raynes, T. L. Marvin, *Mol. Phys.*, 1994, 82, 29.
- [14] S. Kirpekar, H. J. Aa. Jensen, J. Oddershede, *Chem. Phys.*, 1994, 188, 171.

- [15] S. Kirpekar, H. J. Aa. Jensen, J. Oddershede, *Theor. Chem. Acta*, 1997, 95, 35.
- [16] S. Kirpekar, T. Enevoldsen, J. Oddershede, W. T. Raynes, *Mol. Phys.*, 1997, 91, 897.
- [17] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. P. A. Sauer, J. Oddershede, *Mol. Phys.*, 1997, 92, 77.
- [18] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. P. A. Sauer, J. Oddershede, *Mol. Phys.*, 1998, 94, 851.
- [19] T. Enevoldsen, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, 100, 275.
- [20] T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. Aa. Jensen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 3493.
- [21] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. Kirpekar, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 3735.
- [22] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, A. Górska, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, 99, 175.
- [23] J. Guilleme, J. San Fabián, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 8168.
- [24] P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 6201.
- [25] P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, 1324.
- [26] J. E. Peralta, G. E. Scuseria, J. R. Cheeseman, M. J. Frish, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 375, 452.
- [27] D. B. Chesnut, K. D. Moore, *J. Comput. Chem.*, 1989, 10, 648.
- [28] D. B. Chesnut, B. E. Rusiloski, K. D. Moore, D. A. Egolf, *J. Comput. Chem.*, 1993, 14, 1364.
- [29] L. B. Krivdin, S. P. A. Sauer, J. E. Peralta, R. H. Contreras, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40, 187-194.
- [30] V. Barone, P. F. Provasi, J. E. Peralta, J. P. Snyder, S. P. A. Sauer, R. H. Contreras, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 4748.
- [31] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, 41, 91.

- [32] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, 41, 157.
- [33] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, 41, 417.
- [34] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2003, 41, 885.
- [35] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2004, 42, 1.
- [36] L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2004, 42, 500.
- [37] P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys. A*, 2004, 108, 5393.
- [38] S. P. A. Sauer, L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.*, 2004, 42, 671.
- [39] M. Tei, Y. Mizuno, Y. Manmoto, R. Sawae, K. Takarabe, *Int. J. Quantum Chem.*, 2003, 95, 554.
- [40] B. Bilgicer, A. Fichera, K. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4393.
- [41] B. Bilgicer, X. Xing, K. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 11815.
- [42] H. S. Duewel, E. Daub, V. Robinson, J. F. Honek, *Biochemistry*, 2001, 40, 13167.
- [43] J. Feeney, J. E. McCormick, C. J. Dauer, B. Birdsall, C. M. Moody, B. A. Starkmann, D. W. Young, P. Francis, R. H. Havlin, W. D. Arnold, E. J. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 8700.
- [44] B. K. Park, N. R. Kitteringham, P. M. O'Neill, Metabolism of fluorine-containing drugs, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2001, 41, 443.
- [45] L.U.Colmenares, X. Zou, J. Liu, A. E. Asato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 5803.
- [46] H. W. Kim, P. Rossi, R. K. Schoemaker, S. G. DiMagno, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 9082.
- [47] I. Ojima, J. R. McCarthy, J. T. Welch (eds.) *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry. Number 639 in ACS Symposium Series*, Washington DC.
- [48] P. Bachert, *Prog. Nucl. Mag. Reson. Spectrosc.*, 1998, 33, 1.
- [49] J. Oddershede, P. Jørgensen, N. H. F Beebe, *Int. J. Quantum Chem.*, 1977, 12, 655.

- [50] E. S. Nielsen, P. Jørgensen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 6238.
- [51] G. H. F. Diercksen, N. E. Grüner, J. Oddershede, *Comput. Phys. Commun.*, 1983, 30, 349.
- [52] J. Oddershede, P. Jørgensen, D. L. Yeager, *Comput. Phys. Rep.*, 1984, 2, 33.
- [53] M. J. Packer, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, Aa. H. J. Jensen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 5886.
- [54] K. L. Bak, H. Koch, J. Oddershede, O. Christiansen, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 4173.
- [55] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 1953, 91, 303.
- [56] S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 9220.
- [57] J. Linderberg, Y. Öhrn, *Propagator in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1973.
- [58] D. J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.*, 1968, 40, 153.
- [59] A. D. McLahlan, M. A. Ball, *Rev. Mod. Phys.*, 1964, 36, 844.
- [60] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [61] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 1976, 10, 1.
- [62] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, K. Cui, Q. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, T. Fox, D. J. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. González, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian98, Revision A.11.2*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2001.

- [63] T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernández, C. Heattig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hetttema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, S. P. A. Sauer, P. R. Taylor, O. Vahtras, *DALTON, an Electronic Structure Program, Release 1.2*. <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>, 2001.
- [64] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 1007.
- [65] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 6796.
- [66] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1358.
- [67] aug-cc-pVTZ-J basis set at <http://fyskem.ki.ku.dk/sauer/basissets>
- [68] H. Bürger and S. Sommer, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 7, 456.
- [69] Y. Kanazawa, J. D. Baldeschwieler, N. C. Craig, *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, 16, 325.
- [70] G. W. Flynn, N. C. Craig, M. Matsushima, J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2995.
- [71] R. J. Abraham, R. H. Kemp, *J. Chem. Soc. B*, 1971, 1240.
- [72] K. Hirao, H. Nakatsuji, H. Kato, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 4078.
- [73] S. Kurtkaya, V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 9702, 124.
- [74] S. Scheiner. *Hydrogen bonding. A theoretical perspective*. Oxford University Press, Oxford UK, 1997.
- [75] G. Cornilescu, J. S. Hu, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 2949.
- [76] M. Fierman, A. Nelson, S. I. Khan, M. Barfield, D. J. O'Leary, *Org. Lett.*, 2000, 2, 2077.
- [77] J. E. Del Bene, S. A. Perera, R. J. Bartlett, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 104, 7165.

- [78] J. E. Del Bene, M. J. T. Jordan, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2001, 572, 11.
- [79] M. Pecul, J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 360, 272.
- [80] W. D. Arnold, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 12835.
- [81] J. Lynez, M. Menéndez, J. L. S. Velasco, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alejarín, *J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2*, 1993, 709.
- [82] I. G. Jshenderovich, S. H. Smirnov, G. S. Denisov, V. A. Gindin, A. Golubev, A. Dunger, R. Reibke, S. Kirpekar, O. L. Malkina, H. H. Limbach, B. Bunsen-Ges, *J. Phys. Chem.*, 1998, 102, 422.
- [83] K. Pervishin, A. Ono, C. Fernández, T. Szyperski, M. Kainosho, K. Wuthrich, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1998, 95, 14147.
- [84] S. P. A. Sauer, V. Spirko, I. Paidarová, W. P. Kraemer, *Chem. Phys.*, 1997, 214, 91.
- [85] J. E. Del Bene, M. J. T. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 4794.
- [86] M. J. T. Jordan, J. S. S. Toh, J. E. Del Bene, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 346, 288.
- [87] J. E. Del Bene, M. J. T. Jordan, S. Perera, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 8399.
- [88] B. F. King, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 333.
- [89] B. F. King, T. C. Farrar, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 348.
- [90] C. Chen, M. H. Liu, L. S. Wu, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2003, 630, 187.
- [91] R. Rivelino, P. Chaudhuri, S. Canuto, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 10593.
- [92] K. Nauta, R. E. Miller, *Science*, 1999, 283, 1895.
- [93] N. Juranic, S. Macura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4099.
- [94] M. J. Frisch, J. S. Del Bene, J. S. Binkley, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 2279.
- [95] T. H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 9062.

- [96] J. Geertsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 116, 89.
- [97] J. Geertsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 134, 400.
- [98] W. T. Raynes, J. Geertsen, J. Oddershede, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, 197, 516.
- [99] G. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 127, 236.
- [100] A. Bagno, G. Saielli, G. Scorrano, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 2047.
- [101] T. A. Ruden, O. B. Lutnæs, T. Helgaker, K. Ruud, *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 9572.
- [102] A. Bagno, G. Casella, G. Saielli, G. Scorrano, *Int. J. Mol. Sci.*, 2003, 4, 193.
- [103] C. G. Giribet, M. C. R. de Azúa, C. V. Vizioli, C. N. Cavasotto, *Int. J. Mol. Sci.*, 2003, 4, 203.
- [104] M. Grayson, *Int. J. Mol. Sci.*, 2003, 4, 218.
- [105] J. San Fabián, A. J. A. Westra Hoekzema, *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, 6268.
- [106] S. P. A. Sauer, C. K. Møller, H. Koch, I. Paidarová, V. Spirko, *Chem. Phys.*, 1998, 238, 385.
- [107] R. D. Wigglesworth, W. T. Raynes, S. Kirpekar, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 9192.
- [108] S. P. A. Sauer, W. T. Raynes, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 3121.
- [109] S. P. A. Sauer, W. T. Raynes, *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 9193.
- [110] M. Grayson, S. P. A. Sauer, *Mol. Phys.*, 2000, 98, 1981.
- [111] S. P. A. Sauer, W. T. Raynes, R. A. Nicholls, *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, 5994.
- [112] M. Sánchez, P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *Adv. Quantum Chem.*, 2005, 48, 161.
- [113] M. Kofranek, A. Karpfen, H. Lischka, *Chem. Phys.*, 1987, 113, 53.
- [114] L. W. Buxton, E. J. Campbell, W. H. Flygare, *Chem. Phys.*, 1981, 56, 399.

- [115] O. Vahtras, H. Ågren, P. Jørgensen, T. Helgaker, H. J. Jensen, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 209, 201.
- [116] V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221, 91.
- [117] S. A. Perera, H. Sekino, R. J. Barlett, *Chem. Phys.*, 1994, 101, 2186.
- [118] P. F. Provasi, G. A. Aucar, M. Sánchez, I. Alkorta, J. Elguero, S. P. A. Sauer, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 6555.
- [119] J. E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 3662.
- [120] T. Tuttle, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 394, 5.
- [121] I. Alkorta, J. Elguero, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, 585.
- [122] J. Gräfenstein, T. Tuttle, D. Cremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 452.
- [123] M. Pecul, J. Sadlej, T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 372, 476.
- [124] M. Mohr, D. Marx, M. Parinello, H. Zipse, *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 4009.
- [125] M. Mohr, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 1246.
- [126] K. W. Jucks, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 6059.
- [127] R. S. Ruoff, T. Emilsson, T. D. Klots, C. Chuang, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 138.
- [128] K. W. Jucks, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 2196.
- [129] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.*, 1951, 4, 330.
- [130] I. J. Kurning, H. Lischka, A. Karpfen, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 2469.
- [131] E. M. Cabaleiro-Lago, M. A. Ríos, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 3598.
- [132] M. Met-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 4694.
- [133] K. Hirao, S. Yamabe, M. Sano, *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 2626.
- [134] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [135] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.

- [136] P. A. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, 28, 213.
- [137] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, 19, 553.
- [138] J. E. Del Bene, I. Shavitt en *Molecular Interactions: from Van der Waals to Strongly Bound Complexes*, Ed. S. J. Scheiner; John Wiley & Sons, Sussex, U.K., 1997, 157.
- [139] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, The International Series of Monographs of Chemistry, Eds. J. Halpen, M. L. Green; Clarendon Press, Oxford, U.K., 1990.
- [140] F. W. Bieger-Konig, R. F. W. Bader, T. H. Tang, *J. Comput. Chem.*, 1982, 3, 317.
- [141] J. L. G. De Paz, J. Elguero, C. Foces-Foces, A. L. Llamas Saiz, F. Aguilar Parrilla, O. Klein, H. H. Limbach, *J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2*, 1997, 101.
- [142] O. Picazo, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 1515.
- [143] O. Picazo, I. Alkorta, J. Elguero, M. Yañez, O. Mo, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, 18, 491.
- [144] Th. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr.*, Sec. B 1994, B50, 348.
- [145] Th. Steiner, *Chem. Commun.*, 1995, 1331.
- [146] M. Ramos, I. Alkorta, J. Elguero, N. S. Golubev, G. S. Denisov, H. Benedict, H. H. Limbach, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 9791.
- [147] I. D. Brown, *Acta Crystallogr.*, Sect. B 1992, B48, 553.
- [148] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.*, 2001, 117, 5529.
- [149] J. March, M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley, New York, 2001.
- [150] M. R. Goldsmith, N. Jayasuriya, D. N. Beratan, P. Wipf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 15696.
- [151] K. Zborowsky, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 7247.
- [152] I. Alkorta, O. Picazo, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 2259.

- [153] B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, S. Gabriel, P. J. Stephens, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 6102.
- [154] K. Zborowsky, L. M. Proniewicz, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 409, 163.
- [155] P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, 11, 2443.
- [156] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, 19, 5.
- [157] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 289.
- [158] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 1913, 29, 218.
- [159] K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 936.
- [160] A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1833.
- [161] R. F. W. Bader, T. A. Keith, K. M. Gough, K. E. Laidig, *Mol. Phys.*, 1992, 75, 1167.
- [162] R. F. W. Bader, *An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Clarke, Toronto, 1970.
- [163] R. K. Kondru, P. Wipf, D. N. Beratan, *Science*, 1998, 282, 2247.
- [164] R. K. Kondru, P. Wipf, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 6603.
- [165] A. Ligabue, P. Lazzeretti, M. P. B. Varela, M. B. Ferraro, *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, 6427.
- [166] M. P. B. Varela, M. B. Ferraro, D. Rial, *Theor. Chem. Acc.*, 2003, 110, 428.
- [167] P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi, *Research Report*, Roma, Italia, 1991.
- [168] D. J. Jacob, S. C. Wofsy, *J. Geophys. Res.*, 1990, 95, 16737.
- [169] C. N. Hewitt, G. L. Kok, *J. Atmos. Chem.*, 1991, 12, 181.
- [170] M. M. Frey, R. W. Stewart, J. R. Mc Connell, R. C. Bales, *J. Geophys. Res.*, 2005, 110, D23301.
- [171] C. Bouet, F. Szczap, M. Leriche, A. Benassi, *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33, L01818.

- [172] J. R. Olson, J. H. Crawford, G. Chen, W. H. Brune, I. C. Faloona, D. Tan, H. Harder, M. Martínez, *J. Geophys. Res.*, 2006, 111, D10301.
- [173] M. A. Requena Torres, J. Martín Pintado, A. Rodríguez Franco, S. Martín, N. J. Rodríguez Fernández, P. de Vicente, *Astron. Astrophys.*, 2006, 455, 971.
- [174] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 6463.
- [175] S. Tonmuphean, V. Parasuk, A. Karpfen, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 438.
- [176] J. D. Watts, J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 104301.
- [177] D. M. Du, Z. Y. Zhou, *Int. J. Quantum Chem.*, 2006, 106, 935.
- [178] P. Lazzeretti, *Adv. Chem. Phys.*, 1987, 75, 507.
- [179] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- [180] P. Lazzeretti, en *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Vol. 3, Pt. 1, p. 53, ed. por S. Wilson, Wiley, New York, 2003.
- [181] P. Lazzeretti, R. Zanasi, *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 472.
- [182] S. T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1974.
- [183] F. London, *J. Phys. Radium*, 1937, 8, 397.
- [184] A. E. Hansen, T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 5035.
- [185] T. Helgaker, K. Ruud, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, *Faraday Discuss.*, 1994, 99, 165.
- [186] L. Rosenfeld, *Z. Phys.*, 1928, 52, 161.
- [187] J. G. Kirwood, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 479.
- [188] W. Moffit, *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 467.
- [189] M. E. Zitto, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Lazzeretti, *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 4053.
- [190] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 3265.

- [191] D. E. Woon, J. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 4572.
- [192] K. Ruud, T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 352, 533.
- [193] J. Del Bene, P. F. Provasi, I. Alkorta, J. Elguero, *Magn. Reson. Chem.*, 2008, 46, 1003.
- [194] O. Mó, M. Yáñez, J. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 1411.
- [195] M. Solimannejad, M. Malekani, I. Alkorta, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 12106.
- [196] I. Alkorta, F. Blanco, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 8457.
- [197] I. Alkorta, F. Blanco, P. M. Deya, J. Elguero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quinonero, *Theor. Chem. Acc.*, 2010, 126, 1.
- [198] C. P. Poole, H. A. Farach, *The theory of Magnetic Resonance*, 1972, John Wiley. U.S.A.

Capítulo 7

Apéndice

Publicaciones originadas en esta tesis:

- On the Usage of Locally Dense Basis Sets in the Calculation of NMR Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling Constants: Vicinal Fluorine-Fluorine Couplings. M. Sanchez, P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer. *Advances in Quantum Chemistry*, 2005, 48, 161.
- Interaction Energies and NMR Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling Constants in Linear HCN and HNC Complexes. P. F. Provasi, G. A. Aucar, M. Sanchez, I. Alkorta, J. Elguero, S. P. A. Sauer. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 6555.
- Theoretical Study of HCN and HNC Neutral and Charged Clusters. M. Sánchez, P. F. Provasi, G. A. Aucar, I. Alkorta, J. Elguero. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 18189.
- Atomic partition of the optical rotatory power of methylhydroperoxide. M. Sánchez, M. B. Ferraro, I. Alkorta, J. Elguero, S. P. A. Sauer. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 064318.
- Optical rotatory power of dimethylhydroperoxide. I. Alkorta, J. Elguero, M. Sánchez, P. F. Provasi, M. B. Ferraro. En preparación.